

明細書

触媒担持基板およびそれを用いたカーボンナノチューブの成長方法ならびにカーボンナノチューブを用いたトランジスタ

5

技術分野

本発明は、触媒担持基板およびそれを用いたカーボンナノチューブの成長方法ならびにカーボンナノチューブを用いたトランジスタに関する。

10

背景技術

高品質な単層カーボンナノチューブの製造方法として化学気相成長反応（CVD）法が有望視されている。なぜなら、触媒を制御することで、単層カーボンナノチューブの成長を制御できる可能性を有しているからである。

15 一般に、単層カーボンナノチューブの製造には、炭素材料のほかに鉄、コバルト、ニッケルのような触媒金属が必要である。従来の気相成長による単層カーボンナノチューブの製造方法では、アルミナ又はシリカのような金属酸化物のナノパーティクル（微細粒子）、あるいはゼオライトのような孔構造を有する材料が触媒の担体として用いられている。これらの担体を触媒となる鉄などの塩と一緒に溶媒に溶かして触媒溶液を調製する。その後、この触媒溶液を基板上に塗布して乾燥して、単層カーボンナノチューブ形成用の触媒とする。

20 Nature 第395巻878頁（1998年）には、触媒塩として硝酸鉄・9水和物（ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ）およびモリブデニルアセチルアセトナート（ $\text{Mo}(\text{acac})_2$ ）、担体としてアルミナ・ナノパーティクルを用いた触媒溶液を使用し、メタンガスを炭素供給源として単層カーボンナノチューブを合成する例が開示されている。また、別の例として、Chemical Physics Letter 第296巻195頁（1998年）には、鉄およびMo塩とアルミナ・ナノパーティクルとを、それぞれ触媒、担体として用いた触媒溶液を利用し、COを炭素供給源として単層カーボンナノチューブをCVD成長する方法が記載されている。

30 ところが、上記のように触媒溶液を利用した方法では、単層カーボンナノチューブを選択的に成長させることが困難であった。触媒を所定のパターンに形成するためには、所定の開口部を設けたレジストをマスクとして利用する。そのような方法としては、例えば、以下の二つの方法がある。

35 第一の方法は、いわゆるリフトオフ法とよばれるものである。まず、シリコン基板全面にレジストを形成する。その後、カーボンナノチューブを合成させたい場所のレジストを除去する。次いで、触媒溶液を基板全面に塗布し、乾燥

する。その後、その基板をレジストの溶媒に浸漬してレジスト上に付着した触媒をレジストごとに取り除く。この方法は金属薄膜のパターニングに一般的に用いられている。

5 第二の方法は、まず触媒溶液を基板全面に塗布し乾燥する。その後、その基板上にレジストを塗布する。続いて、そのレジストにパターニングを施す。この場合、カーボンナノチューブを成長させたい部分に対応するレジストを残す。その後、適当な方法でレジストに覆われていない部分の触媒を除去する。

ところが、第一の方法の場合、触媒溶液の溶媒として、レジストを溶かさな
10 い溶液を使用する必要がある。また、レジストパターンのレジストがない部分に触媒を所望の厚さで付着させることが非常に困難であった。実際にアルミナ
のナノパーティクルと硝酸鉄・九水和物 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) およ
びモリブデニルアセチルアセトナート ($\text{Mo}(\text{acac})_2$) をメタノールに
溶解させ、ポリメチルメタクリレート (PMMA) レジストをパターニングし
15 た例が上述の Nature 誌第 395 巻 878 頁 (1998 年) に掲載されて
いる。しかし、この方法では、パターニングされた触媒の端部があいまいであ
る。加えて、触媒のパターン形状もレジストのパターンを反映していない。こ
のことから、ナノパーティクルを用いる手法はパターン形成の制御性に課題が
あることが分かる。

また第二の方法を採用した場合、カーボンナノチューブを合成させない箇所
20 の触媒および担体を除去する方法としてドライエッチングあるいはウェットエ
ッチングが考えられる。しかし、レジストの耐エッチング性は、鉄やアルミナ
よりも低い。そのために、レジストのパターン形状を保持しながら、鉄やアル
ミナをエッチングすることが現状では困難である。

さらに、上記第一および第二の方法では、上記課題に加え、触媒担体膜と基
25 板との密着性が十分に得られない。そのため、触媒担体膜が剥離しやすいとい
う課題を有していた。

こうした溶液を用いる方法の問題点を解決する方法として、基板上に触媒膜
を蒸着法のようなドライプロセスにより形成し、この触媒膜からカーボンナノ
チューブを成長させる方法が知られている。以下、ドライプロセスにより触媒
30 薄膜を形成する従来技術について説明する。

特開 2001-20072 号公報は、大面積の基板の変形温度以下の低温で、
基板に垂直に整列された高純度カーボンナノチューブを大量合成する方法に関
する。同公報には、基板上に触媒金属膜を形成し、次に、触媒金属膜を蝕刻し
て分離されたナノサイズの触媒金属粒子を作成し、続いて、熱化学気相蒸着法
35 を用いて基板上に整列された複数個のカーボンナノチューブを形成することが
記載されている。触媒金属膜の下部には、触媒金属膜と基板とが相互反応して

シリサイド膜が形成されることを防止するため、シリコン酸化膜またはアルミナ膜等の絶縁膜を設けても良いことが記載されている。

また、特開2002-115070号公報および特開2002-115071号公報には、Ni、Cuのような非触媒金属の薄膜を下地層として形成せしめ、その上にFe、Coのような触媒金属薄膜を所定のパターンに形成させ、この薄膜パターン上にグラファイトナノファイバーを成長せしめる技術が記載されている。同公報によれば触媒金属薄膜と非触媒金属との間に合金化が起こり、両薄膜間の密着性が向上するとともに、下地層と基板との間の密着性もさらに向上すると記載されている。また、特開2002-115071号公報には、Ni薄膜上にFeの薄膜パターンを形成し、このFeパターン上にのみカーボンナノチューブを形成させた構造体が開示されている。

しかし、上記公報記載の技術では、十分に高い収率を得ることは必ずしも容易ではなかった。最近、サファイア単結晶基板上に鉄薄膜を蒸着した場合、単層カーボンナノチューブが成長可能であることが本発明者により発表された（Chemical Physics Letters 誌（2002年）投稿）。このことは、触媒を担持する物質によって単層カーボンナノチューブの成長が影響されていること、すなわち、担体と触媒金属との相乗作用が重要な意味を持つことを示している。ところが上記公報記載の技術は、こうしたカーボンナノチューブの収率の観点から触媒を担持する下地層を設計しているのではなく、シリサイド反応の防止（特開2001-20072号公報）、あるいは、触媒金属と基板との密着性の向上（特開2002-115070号公報および特開2002-115071号公報）の観点からそれぞれ下地層を設けているのである。したがって、従来技術では、カーボンナノチューブを高い収率で成長させるという点について、なお改善の余地を有していた。

また、上記公報記載の技術は、いずれも電界放出型ディスプレイ等の用途への適用を意図している。そのため、デバイスに応用し易いように、多層カーボンナノチューブを基板垂直方向に成長させる。したがって、基板に対して水平方向に成長させたカーボンナノチューブをデバイスに応用する技術、特に単層カーボンナノチューブを利用する技術に対して有用な知見を与えるものではなかった。

一方、最近、単層カーボンナノチューブを用いたトランジスタの開発が盛んに行われており、APPLIED PHYSICS LETTERS VOLUME 80, NUMBER 20, 20 MAY 2002 には、単層カーボンナノチューブを用いたトップゲートタイプのトランジスタが記載されている。

このトランジスタは、ソース電極、ドレイン電極およびこれらの間に配置された単層カーボンナノチューブを有し、このカーボンナノチューブ上にゲート

電極が設けられた構成を有している。

このトランジスタは、以下の工程を経て作製される。まずシリコン基板上にシリコン酸化膜を形成し、その上にカーボンナノチューブを分散する。例えば、溶液に分散したカーボンナノチューブをシリコン酸化膜上にスピコートする。

- 5 次いでAFM（原子間力顕微鏡）の探針を用いてカーボンナノチューブの位置を決める。その後、電子線露光でソース電極、ドレイン電極を形成する。ソース電極及びドレイン電極の構成絶縁膜はチタンを用いる。ソース電極及びドレイン電極形成後、アニールによりTiCを形成する。これにより、ソース電極及びドレイン電極とカーボンナノチューブとの密着性が向上する。その後、ソ
10 ース電極、ドレイン電極およびカーボンナノチューブ上に絶縁膜を形成し、さらにその上にゲート電極を形成する。以上によりカーボンナノチューブを用いたトランジスタが完成する。

- しかしながら、このトランジスタでは、ソース・ドレイン電極とカーボンナノチューブとの接触抵抗を安定的に低抵抗に維持することは困難であった。上
15 記従来技術では、電極材料としてチタンを用いカーボンナノチューブとの合金化を図ることでこの点を改良しているが、高速動作可能なトランジスタを実現するためには、さらに低い接触抵抗が望まれる。また、上記従来技術では、カーボンナノチューブの位置決め煩雑な工程が必要となるため、歩留まりの点でもなお改善の余地を有していた。

- 20 関連する技術として、特開2002-105765に、カーボンナノファイバー複合体およびカーボンナノファイバーの製造方法の技術が開示されている。この技術は、基体表面に、高密度化したカーボンナノファイバーを成長させることを目的としている。

- この技術のカーボンナノファイバーの製造方法は、遷移金属および難還元性
25 金属酸化物の中間相を有する基体を還元雰囲気中で還元して中間相中の遷移金属を析出し、析出された遷移金属に炭素含有ガスを接触させて、析出した遷移金属からカーボンナノファイバーを成長させる。遷移金属を含有する種酸化物粉末および難還元性金属酸化物粉末を含有する混合粉末を反応温度まで加熱し中間相を有する基体を形成しても良い。

- 30 特開2002-180252に、カーボンナノチューブの製造方法の技術が開示されている。この技術は、CVD法によりカーボンナノチューブを製造する方法において、基体上に均一方向に成長したカーボンナノチューブを製造する方法を提供することを目的としている。

- この技術のカーボンナノチューブの製造方法は、基体上に触媒金属を0.0
35 01～0.005モル/m²の割合で蒸着させて形成した活性基体上に、1100～1250℃の温度において、有機炭素原料の気体を流通させて熱分解さ

せ、活性基体上にカーボンナノチューブを生成させる。触媒金属が、P d、F e、C o及びN iの中から選ばれる少なくとも1種であっても良い。

特開2002-146534に、カーボンナノチューブの製造方法の技術が開示されている。この技術は、カーボンナノチューブを平面的に均一に高密度で配することができ、その配列状態を容易に制御することができるようにすることを目的としている。

この技術のカーボンナノチューブの製造方法は、絶縁基板上に鉄族金属の金属超薄層を形成し、絶縁基板及び金属超薄層に静電気を帯電させ、金属超薄層を加熱溶融して、絶縁基板上に金属超薄層を構成する金属の超微粒子を互いに離間した状態に形成し、金属の超微粒子及び絶縁基板の温度を下げて超微粒子を凝結させることで絶縁基板に固着させ、絶縁基板及び超微粒子の除電を行い、絶縁基板及び超微粒子に気相成長法により炭素を供給して金属超微粒子を先端部に有するカーボンナノチューブを形成する。鉄族金属は、N iであっても良い。

特開2001-176431に、電界放出表示素子及びその製造方法の製造方法が開示されている。この技術は、垂直配向された炭素ナノチューブを用いた電界放出表示素子を提供することを目的としている。

この技術の電界放出表示素子の製造方法は、下部基板上にカソード電極用第1金属膜を形成する段階と、第1金属膜上に炭素ナノチューブを垂直配向させて成長させる段階と、第1金属膜上に第1スペーサを設ける段階と、第1スペーサに支持され、炭素ナノチューブの上部に形成されゲート電極として用いられるメッシュ状の第2金属膜を形成する段階と、第1スペーサ上に第2スペーサを形成する段階と、第2スペーサ上に透明電極及び蛍光体の付着された上部基板を付着させる段階とを含む。第1金属膜はクロム膜、タングステン膜またはアルミニウム膜であり、第2金属膜はクロム膜またはパラジウム膜であっても良い。触媒金属膜はコバルト、ニッケル、鉄、イットリウムまたはこれらの合金から形成されても良い。

特開2001-48512に、垂直配向カーボンナノチューブの作製方法の技術が開示されている。この技術は、基板上にカーボンナノチューブを直接作製すること、カーボンナノチューブの直径及び長さの平均値を制御すること、さらに、カーボンナノチューブを、基板上に又は基板上の任意の部位のみに選択的に、基板に対して垂直に配向して作製することを可能にする方法を提供することを目的としている。

この技術のカーボンナノチューブの作製方法は、プラズマCVD法により、基板表面に、カーボンナノチューブを基板表面に対して垂直方向に配向させて作製する。基板が、N i、F e、C o又はこれらの金属の少なくとも2種類か

らなる合金の基板であっても良い。

発明の開示

5 従って、本発明の目的は、設計通りの形状にパターニングされたカーボンナノチューブを基板表面に安定的に形成することにある。

また、本発明の他の目的は、触媒含有膜の基板に対する密着性を改善することである。

本発明の更に他の目的は、触媒含有膜のパターニング特性を改善することである。

10 本発明の別な目的は、カーボンナノチューブ、特に基板水平方向に伸長する単層カーボンナノチューブを、高い収率で生成する技術を提供することにある。

本発明の更に別な目的は、カーボンナノチューブを利用して、高速動作性・高集積性に優れるトランジスタのような電子素子を提供することにある。

15 上記課題を解決するために本発明の触媒担持基板は、基板上に設けられた第1領域と、第1領域の一部を覆うように設けられた第2領域とを具備する。第1領域は、第1物質を含む触媒担体部を備える。第2領域は、第1物質とは異なる第2物質を含む触媒部を備える。第1物質は、周期表2族～14族から選択される少なくとも一種の元素を含む金属またはその化合物である。第2物質は、カーボンナノチューブを気相成長させる触媒である。

20 上記の触媒担持基板において、カーボンナノチューブは単層カーボンナノチューブである。

上記の触媒担持基板において、第2物質は、Fe、Ni、Co、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、La、Y、MoおよびMnからなる群から選択される少なくとも一種の元素を含有する金属または化合物を含む。

25 上記の触媒担持基板において、第1物質は、Al、Mo、Ti、Ta、Cr、Cu、Mn、Mg、Zr、Hf、W、Ru、Rh、ZnおよびSnからなる群から選択される少なくとも一種の元素を含有する金属または化合物を含む。

30 上記の触媒担持基板において、第1領域は、基板上に設けられ、第1物質を含む金属膜を備える。触媒担体部は、金属膜の上部が酸化処理または水酸化処理された膜である。

上記の触媒担持基板において、第2物質は、Fe、Ni、Co、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、La、Y、MoおよびMnからなる群から選択される少なくとも一種の元素を含有する金属または化合物を含む。

35 上記の触媒担持基板において、第1物質は、Al、Mo、Ti、Ta、Cr、Cu、Mn、Mg、Zr、Hf、W、Ru、Rh、ZnおよびSnからなる群から選択される少なくとも一種の元素を含有する金属または化合物を含む。

上記の触媒担持基板において、触媒担体部の表面は、アルミニウム自然酸化膜、ペーサイト、 α アルミナ、 γ アルミナ、 δ アルミナ、および θ アルミナから選ばれた少なくとも一つを含む。

5 また、上記課題を解決するために本発明のトランジスタは、触媒含有膜と、カーボンナノチューブと、第1の電極と、第2の電極と、ゲート電極とを具備する。触媒含有膜は、基板上に設けられ、カーボンナノチューブを気相成長させる。カーボンナノチューブは、触媒含有膜から基板の表面に沿う方向へ伸長している。第1の電極は、カーボンナノチューブの触媒含有膜側の部分と接続する。第2の電極は、カーボンナノチューブの他方側の部分と接続する。ゲート電極は、第1電極と第2電極との間のカーボンナノチューブに電圧を印可する。

上記のトランジスタにおいて、カーボンナノチューブは単層カーボンナノチューブである。

15 上記のトランジスタにおいて、ゲート電極は、カーボンナノチューブの上部に設けられる。

上記のトランジスタにおいて、ゲート電極は、基板の裏面に設けられる。

上記のトランジスタにおいて、第2の電極は、第1の電極と離間して、第1の電極の周囲を囲むように形成される。

20 上記のトランジスタにおいて、触媒含有膜は、基板上に設けられた第1領域と、第1領域の一部を覆うように設けられた第2領域とを備える。第1領域は、第1物質を含む触媒担体部を有する。第2領域は、第1物質とは異なる第2物質を含む触媒部を有する。第1物質は、周期表2族～14族から選択される少なくとも一種の元素を含む金属またはその化合物である。第2物質は、カーボンナノチューブを気相成長させる触媒である。

25 上記のトランジスタにおいて、第2物質は、Fe、Ni、Co、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、La、Y、MoおよびMnからなる群から選択される少なくとも一種の元素を含有する金属または化合物を含む。

30 上記のトランジスタにおいて、第1物質は、Al、Mo、Ti、Ta、Cr、Cu、Mn、Mg、Zr、Hf、W、Ru、Rh、ZnおよびSnからなる群から選択される少なくとも一種の元素を含有する金属または化合物を含む。

上記のトランジスタにおいて、第1領域は、基板上に設けられ、第1物質を含む金属膜を備える。触媒担体部は、金属膜の上部が酸化処理または水酸化処理された膜である。

35 上記のトランジスタにおいて、第2物質は、Fe、Ni、Co、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、La、Y、MoおよびMnからなる群から選択される少なくとも一種の元素を含有する金属または化合物を含む。

上記のトランジスタにおいて、第1物質は、Al、Mo、Ti、Ta、Cr、Cu、Mn、Mg、Zr、Hf、W、Ru、Rh、ZnおよびSnからなる群から選択される少なくとも一種の元素を含有する金属または化合物を含む。

更に、上記課題を解決するために本発明のカーボンナノチューブの成長方法は、(a) 触媒担持基板を準備するステップと、(b) 触媒担持基板の表面に炭素を含む原料ガスを供給して、カーボンナノチューブを成長させるステップとを具備する。ここで、触媒担持基板は、基板上に設けられた第1領域と、第1領域の一部を覆うように設けられた第2領域とを備える。第1領域は、第1物質を含む触媒担持部を有する。第2領域は、第1物質とは異なる第2物質を含む触媒部を有する。第1物質は、周期表2族～14族から選択される少なくとも一種の元素を含む金属またはその化合物である。第2物質は、カーボンナノチューブを気相成長させる触媒である。

上記のカーボンナノチューブの成長方法において、カーボンナノチューブは単層カーボンナノチューブである。

上記のカーボンナノチューブの成長方法において、(b) ステップは、(b1) カーボンナノチューブを触媒担持基板の表面に沿う方向へ成長させるステップを備える。

上記のカーボンナノチューブの成長方法において、(b1) ステップは、(b11) 触媒担持基板に所定の方向の電界を印加するステップを備える。

上記のカーボンナノチューブの成長方法において、(b) ステップは、(b2) 触媒担持基板の表面に還元性ガスを接触させるステップを更に備える。

上記のカーボンナノチューブの成長方法において、(a) ステップは、(a1) 基板上に、所定の形状にパターニングされた第1領域及び第2領域を形成するステップを備える。

上記のカーボンナノチューブの成長方法において、カーボンナノチューブは単層カーボンナノチューブである。

上記のカーボンナノチューブの成長方法において、第2物質は、Fe、Ni、Co、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、La、Y、MoおよびMnからなる群から選択される少なくとも一種の元素を含有する金属または化合物を含む。

上記のカーボンナノチューブの成長方法において、第1物質は、Al、Mo、Ti、Ta、Cr、Cu、Mn、Mg、Zr、Hf、W、Ru、Rh、ZnおよびSnからなる群から選択される少なくとも一種の元素を含有する金属または化合物を含む。

上記のカーボンナノチューブの成長方法において、(a1) ステップは、(a11) 基板上に、所定の形状にパターニングされた触媒担持部を形成するステ

ップと、(a 1 2) 触媒担体部の表面の一部を覆う触媒部を形成するステップとを含む。

上記のカーボンナノチューブの成長方法において、(a 1 1) ステップは、
(a 1 1 1) 基板上に周期表 2 族～1 4 族から選択される少なくとも一種の元素を含む金属膜を形成するステップと、(a 1 1 2) 金属膜の上部を酸化処理または水酸化処理することにより触媒担体部を形成するステップとを含む。

上記のカーボンナノチューブの成長方法において、(a 1 2) ステップは、
(a 1 2 1) 触媒部を、蒸着法、スパッタリング法及び CVD 法のうちのいずれか一つの方法により形成するステップを備える。

10 上記のカーボンナノチューブの成長方法において、(b) ステップは、(b 3) 触媒担持基板に所定の方向の電界を印加して、カーボンナノチューブを触媒担持基板の表面に沿う方向へ成長させるステップを備える。

上記のカーボンナノチューブの成長方法において、(b) ステップは、(b 4) 触媒担持基板の表面に還元性ガスを接触させるステップを更に備える。

15 更に上記課題を解決するために本発明のトランジスタの製造方法は、(c) 半導体基板上に、所定の形状にパターンニングされた触媒含有膜を形成するステップと、
(d) 触媒含有膜の表面に炭素を含む原料ガスを供給して、半導体基板の表面に沿う方向へカーボンナノチューブを成長させるステップと、
(e) カーボンナノチューブの触媒含有膜側の部分と接続する第 1 の電極と、
20 カーボンナノチューブの他方側の部分と接続する第 2 の電極とを形成するステップと、(f) 第 1 電極と第 2 電極との間のカーボンナノチューブに電圧を印可するゲート電極を形成するステップとを具備する。ここで、触媒含有膜は、半導体基板上に設けられた第 1 領域と、第 1 領域の一部を覆うように設けられた第 2 領域とを備える。第 1 領域は、第 1 物質を含む触媒担体部を有する。第 2 領域は、第 1 物質とは異なる第 2 物質を含む触媒部を有する。第 1 物質は、
25 周期表 2 族～1 4 族から選択される少なくとも一種の元素を含む金属またはその化合物である。第 2 物質は、カーボンナノチューブを気相成長させる触媒である。

本発明に係る触媒担持基板は、特定元素を含む金属またはその化合物を含む
30 第一の領域と、カーボンナノチューブ気相成長触媒を含む第二の領域とが表出する表面を有しているため、カーボンナノチューブ、特に単層カーボンナノチューブを好適に成長させ、高い収率を得ることができる。この基板の第二の領域は、カーボンナノチューブ成長の原料ガスとなる炭素化合物を分解する性質を有しており、この性質と上記触媒との相乗作用により、高い収率が実現されるものと考えられる。また、第二の領域は、触媒と基板とを強固に密着させる
35 作用を有しており、基板上に安定的に配置されたカーボンナノチューブを得る

ことができる。

また、本発明に係るカーボンナノチューブの成長方法によれば、高品質のカーボンナノチューブ、特に単層カーボンナノチューブを高い収率で安定的に得ることができる。得られたカーボンナノチューブは、基板との密着性に優れており、高速動作性・高集積性に優れるトランジスタ等の電子素子に好適に応用することができる。

また、本発明に係るトランジスタは、カーボンナノチューブと電極との間の密着性に優れる。また、カーボンナノチューブを単層カーボンナノチューブとした場合、高速動作性に優れる素子特性を安定的に得ることができる上、電圧印可によりカーボンナノチューブ中に流れるチャネル電流が大きく変動することから、理想的なトランジスタを得ることができる。

さらに本発明に係るトランジスタの製造方法は、上述のカーボンナノチューブの成長方法を利用してカーボンナノチューブ部分を形成するため、高速動作性、信頼性に優れたトランジスタを良好な製造安定性で得ることができる。

本発明において、触媒膜および触媒担体膜は、いずれもエッチングにより容易にパターニングすることができるため、所望の形状の素子を歩留まり良く作製することが可能となる。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の第 1 の実施の形態におけるカーボンナノチューブの成長方法の成膜プロセスを示すフロー図である。

図 2 A～図 2 E は、図 1 の成膜プロセスの一例を示す断面図である。

図 3 A 及び図 3 B は、本発明の第 2 の実施の形態におけるカーボンナノチューブを用いたトランジスタの構造の一例を示す図である。

図 4 A 及び図 4 B は、本発明の第 2 の実施の形態におけるカーボンナノチューブを用いたトランジスタの構造の他の例を示す図である。

図 5 A 及び図 5 B は、本発明の第 2 の実施の形態におけるカーボンナノチューブを用いたトランジスタの構造の更に他の例を示す図である。

図 6 は、本発明の第 2 の実施の形態におけるカーボンナノチューブを用いたトランジスタの構造の別の例を示す上面図である。

図 7 は、本発明の第 2 の実施の形態におけるカーボンナノチューブを用いたトランジスタの構造の更に別の例を示す上面図である。

図 8 A～図 8 D、図 9 A～図 9 D 及び図 10 A～図 10 D は、図 3 A 及び図 3 B に示したトランジスタを製造する方法を示す断面図である。

図 11 は、実施例で生成された堆積物に関する走査電子顕微鏡による写真を示す。

図 1 2 は図 1 1 に示した堆積物の透過電子顕微鏡による写真である。

図 1 3 A 及び図 1 3 B は、図 1 1 の堆積物のラマンスペクトルである。

図 1 4 および図 1 5 は、実施例 1 と同様にして形成したペーライトに関する走査型電子顕微鏡による写真である。

5 図 1 6 は、実施例で得られたカーボンナノチューブの走査電子顕微鏡による写真を示す。

図 1 7 A 及び図 1 7 B は、図 1 6 に示したカーボンナノチューブのラマンスペクトルである。

10 図 1 8 は、実施例で得られたカーボンナノチューブの走査電子顕微鏡による写真を示す。

図 1 9 A 及び図 1 9 B は、図 1 8 に示したカーボンナノチューブのラマンスペクトルである。

図 2 0 は、カーボンナノチューブの成長方向を電界方向に揃えることを実現する装置の一例を示す構成図である。

15 図 2 1 は、実施例で得られたトランジスタの評価結果を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

20 本発明の触媒担持基板、カーボンナノチューブの成長方法、及び、カーボンナノチューブを用いたトランジスタの実施の形態について、図面を参照して説明する。

本発明において、カーボンナノチューブは単層カーボンナノチューブ、多層カーボンナノチューブのいずれでも良い。単層カーボンナノチューブとした場合、トランジスタのような高速動作性を要求される電子デバイスに好適に応用することができる。

25 本発明において、触媒含有膜の表面は、

(a) カーボンナノチューブの気相成長触媒を含む第一の領域と、

(b) 周期表 2 族～14 族から選択される一種以上の元素を含む金属またはその化合物（但し第一の領域においてカーボンナノチューブの気相成長触媒として選択した物質を除く）を含む第二の領域と

30 を含む。

こうすることにより、触媒含有膜の基板に対する密着性や、パターニング特性を向上することができる。加えて、触媒含有膜の表面に、カーボンナノチューブを高い収率で生成することが可能となる。

35 ここで、第一の領域におけるカーボンナノチューブの気相成長触媒としては、Ni、Fe、Co のような鉄族、Pd、Pt、Rh のような白金族、La、Y のような希土類金属、あるいは Mo、Mn のような遷移金属のいずれかを含む

単体金属、合金または化合物が例示される。このうち、Fe、Ni、Co、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、La、Y、MoおよびMnからなる群から選択される少なくとも一種の元素を含有する金属または化合物を用いることが好ましい。

- 5 また、第二の領域を構成する金属または化合物としては、Al、Mo、Ti、Ta、Cr、Cu、Mn、Mg、Zr、Hf、W、Ru、Rh、ZnおよびSnからなる群から選択される少なくとも一種の元素を含むものが例示される。このうち、Al、Mo、Ti、Ta、Mgおよびこれらを含む酸化物や水酸化物を用いることが好ましい。このような材料を用いることにより、カーボンナノチューブ、特に単層カーボンナノチューブを、高い収率で得ることができる。

- 10 本発明では、第二の領域に対応する触媒担体膜および第一の領域に対応する触媒膜が積層した触媒含有膜を設る。そして、この触媒含有膜からカーボンナノチューブを成長させる。この場合、触媒膜は触媒担体膜の一部を覆うようにする。これらの膜は、蒸着法、スパッタリング法またはCVD法により形成することができる。

- 15 かかる構成を採用した場合、触媒担体膜は、周期表2族～14族から選択される一種以上の元素を含む金属膜と、この金属膜の上部が酸化処理または水酸化処理された膜とを含む。この場合、金属酸化膜または金属水酸化膜が触媒担体となる。触媒担体と基板との間に金属膜が介在するため、基板に対する密着性が良好となる。加えて、触媒担体の膜質が良好となる。この結果、基板に対する密着性に優れ、電気特性の良好なカーボンナノチューブを基板上に高い収率で形成することができる。

また上記構成を採用した場合、以下のようなプロセス上の利点が得られる。

- 25 第一に、金属膜を形成した後、所定の形状にパターニングし、その後で金属膜上部を酸化処理または水酸化処理することができる。それにより、パターニングを正確かつ容易に行うことができる。

- 30 第二に、金属酸化膜や金属水酸化膜の膜質が良好となり、膜厚の制御性も向上する。たとえば、金属酸化膜や金属水酸化膜をスパッタリング法で形成すると、酸素原子のような構成原子が脱離して所望の組成の膜が得られない場合がある。上記構成を採用すれば、このような組成の変動を低減することができる。

- 35 第三に、酸化または水酸化の処理条件を適宜調整することにより、酸化膜や水酸化膜の構造を制御することができる。それにより、カーボンナノチューブの収率を調整することが可能となる。これにより、収率を高めたい素子領域や逆に収率を抑えたい素子領域について、それぞれ所望の密度でカーボンナノチューブを形成することも可能となる。酸化膜や水酸化膜の構造制御によりカーボンナノチューブの収率が変化する理由は必ずしも明らかではないが、Lew

i s 酸点のような酸点の密度や分布がこれらの膜内で変動することが影響しているものと推察される。

上記構成の具体例としては、触媒担体膜として、下層にアルミニウム膜を配置し、その上層に酸化アルミニウムを含む膜を形成した構成が例示される。ここで、酸化アルミニウムとしては、アルミニウム自然酸化膜、ベーマイト、 α アルミナ、 γ アルミナ、 δ アルミナ、および θ アルミナから選ばれた少なくとも一つが例示される。このような構造とした場合、上述した利点が顕著となる。

本発明のトランジスタにおいて、ゲート電極は、カーボンナノチューブ中に電界を生じさせる位置に設ける。そのような位置としては、カーボンナノチューブの上部、カーボンナノチューブと同一面内の隣接部、及び、基板裏面に例示される。

本発明のトランジスタにおいて、第一および第二の電極のうち、一方がソース電極、他方がドレイン電極として機能する。第一および第二の電極の配置は種々の形態をとることができる。第一および第二の電極を離間して設け、これらの間にゲート電極を設けた配置とすることができる。また、第二の電極を、第一の電極と離間して第一の電極の周囲の一部または全部を囲むように形成された配置とすることができる。

[第1の実施の形態]

以下、本発明の第1の実施の形態について、添付図面を参照して説明する。本実施の形態は、本発明のカーボンナノチューブの成長方法（単層カーボンナノチューブを基板水平方向に成長する方法）に関するものである。

図1は、本発明の第1の実施の形態におけるカーボンナノチューブの成長方法の成膜プロセスを示すフロー図である。まず、基板上に第一の金属からなる金属膜を成膜する（ステップS1）。その後、その表面を酸化または水酸化して金属酸化物あるいは金属水酸化物を含む触媒担体膜を形成する（ステップS2）。次に、この触媒担体膜表面に第二の金属またはその金属の化合物を含む触媒膜を形成する（ステップS3）。続いて、触媒膜を含む基板表面に還元性ガスを接触させて還元処理を実施する（ステップS4）。そして、触媒膜上に供給した炭素原料を気相熱分解して単層カーボンナノチューブを成長させる（ステップS5）。

図2A～図2Eは、図1の成膜プロセスの一例を示す断面図である。図2Aは、ステップS1に対応し、図2Bは、ステップS2に対応し、図2Cは、ステップS3に対応し、図2Dは、ステップS4に対応し、図2Eは、ステップS5に対応する。

本実施の形態で用いる基板50は、シリコン、石英、サファイア、MgOのような絶縁性の結晶基板、アルミナ、ガラスのような絶縁性の非晶質基板、ま

たその他の金属基板を用いることができる。本実施の形態では、基板 50 は 500℃以上の温度で安定であることが望ましい。カーボンナノチューブ 55 の成長時の熱処理や、触媒担体となる酸化物あるいは水酸化物を得るために行う熱処理に耐え得ることが必要だからである。

- 5 本実施形態において、第一の金属としては、たとえば Al、Mo、Ti、Ta、Cr、Cu、Mn、Mg、Zr、Hf、W、Ru、Rh、Zn および Sn からなる群から選択される少なくとも一種の元素を含む金属を使用することができる。第一の金属の膜が第一の金属膜 53 である。触媒担体膜 54 は、第一の金属膜 53 の表面を酸化処理又は水酸化処理したものである。その表面の処理された部分は触媒担体層 54a となり、他の部分は下地層 54b となる。

- 10 第二の金属としては、単層カーボンナノチューブ 55 の気相熱分解成長において触媒作用を示す金属を用いることができる。例えば、Ni、Fe、Co などの鉄族、Pd、Pt、Rh などの白金族、La、Y などの希土類金属、あるいは Mo、Mn などの遷移金属のいずれか一種以上を含有する金属または化合物を用いることができる。触媒膜 56a は、第二の金属を含む膜である。触媒膜 56a を還元処理したものが触媒膜 56 である。

- 15 本実施の形態では、触媒膜 56 と触媒担体膜 54 の組み合わせが重要となる。すなわち、触媒担体膜 54 を構成する材料として、500℃以上の処理温度において触媒膜 56 を構成する材料とのシンタリング（焼結）を抑制し得る材料が選択される。例えば、鉄（触媒膜 56）とシリコン酸化膜（触媒担体膜 54）との組み合わせでは、鉄の微細粒形が多く観察され、単層カーボンナノチューブ 55 の収量が非常に小さい。触媒膜 56 として鉄を用いる場合の触媒担体膜 54 として適当なものとしては、酸化アルミニウムを例示することができる。

以下、図 1 に示す各ステップの詳細について説明する。

- 25 (i) ステップ S1（図 2A）およびステップ S2（図 2B）：金属膜の形成および触媒担体膜の形成

- 30 本実施の形態では、基板 50 上に成膜した第一の金属膜 53 を酸化または水酸化して金属酸化物または金属水酸化物を含む触媒担体膜 54 が形成される。第一の金属膜 53 は、従来のように粉状、あるいは微粒子状である必要はなく、平面状に成膜したものから生成できる。金属酸化物または金属水酸化物を含む触媒担体膜 54 の形状には制限はなく、平坦であっても微細構造であってもよい。金属酸化物または金属水酸化物の部分は触媒担体層 54a となり、他の部分は下地層 54b となる。

- 35 本実施の形態における第一の金属膜 53 の厚みは特に制限がなく、カーボンナノチューブに対する要求や、第一の金属膜 53 の関わる素子の設計に応じて適宜設定することができる。表面が酸化あるいは水酸化されれば、例えば、原

子数層程度の厚みから数百ミクロン程度の厚みまで、特に制限はない。

5 触媒担体膜 5 4 は、第一の金属膜 5 3 の自然酸化あるいは表面を化学的に酸化または水酸化することで得られる。ここで第一の金属膜 5 3 の表面はすべて酸化あるいは水酸化される必要はなく、表面数原子層程度が酸化あるいは水酸化される程度でもよい。例えば、大気中にアルミニウムの表面を露出させ、非常に薄い（1 から 10 nm 程度あるいはそれ以下の）自然酸化膜を形成することとしてもよい。

10 触媒担体膜 5 4 として、アルミニウム含有化合物を用いることもできる。アルミニウム表面を 90℃ から 100℃ の水中で煮沸すると水酸化酸化アルミニウム（ペーマイト）になることが知られている。また、ペーマイトを 600℃ 程度に加熱することで、 γ アルミナに変化することが知られている。ちなみに γ アルミナは一般的に遷移アルミナと言われているアルミナの形態の一つである。遷移アルミナとしては、他に δ アルミナ、 θ アルミナ、 κ アルミナ、 η アルミナなどがある。これらは例えばペーマイトから出発して加熱し温度を上昇させると、連続的に γ 、 δ 、 θ 、と変化して行く。そして、1200℃ 程度で最終的にはコランダム構造を持つ安定な α アルミナに変化する。こうしたアルミニウム含有化合物を触媒担体膜 5 4 の絶縁膜として用いれば、単層カーボンナノチューブ 5 5 を効率良く生成することができる。

20 ここで、カーボンナノチューブ 5 5 の収率向上の観点からは遷移アルミナを用いることが望ましい。遷移アルミナと触媒との相乗作用が大きいからである。一方で、 α アルミナを用いる場合でも、収量が少ない傾向はあるが、触媒との相乗作用を十分に得ることができる。それにより、単層カーボンナノチューブ 5 5 を製造できる。

25 このような触媒担体膜 5 4 の種類による相乗効果の違いを利用して単層カーボンナノチューブ 5 5 の成長を制御することが可能である。例えば、単層カーボンナノチューブ 5 5 の収量を抑えたい部分には α アルミナを形成する。逆に、単層カーボンナノチューブ 5 5 の収量を大きくしたい部分には遷移アルミナを形成する。それにより、収量を場所によって制御することができる。

30 この場合、先にペーマイトを高温で処理することで α アルミナを形成する。次に、遷移アルミナを形成する場所にアルミニウム膜を形成する。その後、熱処理を施して、アルミニウム膜（またはその上部）をペーマイト、遷移アルミナへと変換させる。このプロセスにより、これらの選択的に異なるアルミナを同一基板上に形成できる。遷移アルミナを形成する温度は α アルミナを形成する温度よりも低いため先に形成した α アルミナは変質することはない。

35 また、アルミニウムの表面を酸中で陽極酸化させることで、アルミナを得ることができる。こうして形成された陽極酸化のアルミナは、一部は γ アルミナ

であると言われている。この陽極酸化アルミナは、微細な多孔質である必要はなく、絶縁膜として用いられるような層状のものであれば良い。

5 またアルミニウムの表面を酸素プラズマにさらすようなドライプロセスにより酸化することも可能である。また大気中で走査型トンネル顕微鏡を用いて陽極酸化を施し選択的に酸化膜を形成することも可能である。

10 以上、基板50上にアルミニウム膜およびアルミニウム含有化合物膜を積層した構造の触媒担体膜54の例について説明した。ただし、他の金属を用いることもできる。たとえば基板50上にチタン膜を形成し、その表面に薄い酸化膜を形成した構造の触媒担体膜54とすることもできる。この場合、大気中の自然酸化によりチタン酸化膜を容易に形成することができる。モリブデンや鉄も同様であり、基板50上にモリブデン、モリブデン酸化膜がこの順で積層した構造の触媒担体膜54や、基板50上に鉄、酸化鉄膜がこの順で積層した構造の触媒担体膜54とすることができる。

15 これらの触媒担体膜54は、前段階となる第一の金属膜53の状態のパターニングすることも可能である。これには、次のようなリフトオフ法を用いることができる。すなわち、まず、基板50上にレジストを塗布する。その後、通常に用いられる光露光あるいは電子線露光法によりレジストをパターニングする。次に、その上に第一の金属膜53を成膜する。続いて、その第一の金属膜53のうちの不要な部分をレジストごと溶媒で取り除く。あるいは、次のようなエッチングによる方法でも良い。すなわち、まず、第一の金属膜53を成膜する。その後、第一の金属膜53上にレジストを塗布する。次に、レジストをパターニングする。続いて、第一の金属膜53のうちの不要な部分をエッチングで除去する。

25 第一の金属膜53を酸化あるいは水酸化する処理は、第一の金属膜53を形成直後でも、第一の金属膜53がパターニングされた後でもよい。またリフトオフ法及びエッチングによる方法のいずれの場合も、第二の金属膜56aを含む触媒膜56を成膜してからこれらの手法によって触媒担体膜54および触媒膜56を同時パターニングすることも可能である。これはトランジスタの製造で用いられるいわゆるセルフ・アライン方式である。この場合は触媒膜56を成膜する前に第一の金属膜53を酸化あるいは水酸化して触媒担体膜54を形成しておく。

(i i) ステップS3 (図2C): 触媒膜の形成

35 触媒膜56の成膜については、通常の金属膜の成膜の手法を用いることができる。成膜の手法としては、蒸着やスパッタ法が例示される。これらは、均一な膜を成膜できること、および、従来の金属のパターニング手法と同様にパターニングできることなど簡便なためより望ましい。また触媒膜56の膜厚につ

いては触媒担体膜 5 4 を完全に覆いつくさない程度にすることが好ましい。なぜなら、担体を完全に覆いつくしてしまうと担体と触媒との組み合わせによる相乗作用が著しく減少するからである。つまり触媒担体膜 5 4 として準備した担体が無い状況に似た状況になってしまうためである。したがって、触媒膜 5 6 の膜厚は触媒担体膜 5 4 の構造の特徴的な大きさによって調整することが望ましい。例えば、後述の $0.1 \mu\text{m}$ の厚さのアルミニウムからペーマイトを生成した場合、数百 nm から数 μm 程度の花びら状の構造が生じる。これはアルミニウム原子の他に酸素原子あるいは水酸基などが新たに加わるためにペーマイト化する際に体積が増加することが関係している。このため触媒膜 5 6 の厚さは、これらペーマイトをすべて埋めつくさないように数 μm 程度から $10 \mu\text{m}$ 程度までに抑える必要がある。

また触媒膜 5 6 の触媒金属に関しては、例えば硝酸鉄・9 水和物の溶液を用いたウェットプロセスで触媒金属の膜を形成することもできる。このような成膜方法を採用した場合、触媒担体膜 5 4 表面に効率よく触媒を形成することができ、カーボンナノチューブの収率を向上させることが可能となる。

(i i i) ステップ S 4 (図 2 D) : 基板表面還元処理

上述の工程を経た基板 5 0 の表面に還元性ガスを接触させる。還元性ガスとしては、 H_2 や N_2 が例示される。これにより、カーボンナノチューブ 5 5 の収率、品質を向上させることができる。この処理は、触媒膜 5 6 の触媒金属の状態により適宜省略してもよい。

(i v) ステップ S 5 (図 2 E) : カーボンナノチューブの成長

触媒担体膜 5 4 および触媒膜 5 6 を形成した基板 5 0 を成膜装置に配置する。その後、成膜装置の成長雰囲気を昇温する。昇温はたとえば不活性雰囲気化で行う。炭素材料としては成長時の温度で気体である各種の炭素含有物質を用いることができる。そのような炭素含有物質としては、メタン (CH_4)、エチレン (C_2H_4)、一酸化炭素 (CO) のような常温で気体のものやフェナントレン、ベンゼン、エタノール、メタノールのような常温で固体あるいは液体であって成長温度の下で気体であるものが例示される。これにより、上記触媒担体膜 5 4 および触媒膜 5 6 からなる触媒含有膜の表面に単層カーボンナノチューブ 5 5 を気相熱分解成長することができる。この際に触媒金属の還元を促進するために、炭素材料と同時に水素を供給することで触媒作用を増進し単層カーボンナノチューブ 5 5 の収量を増加することができる。

触媒および触媒担体への炭素の供給は、上記のように温度を高温にした状況下での炭素材料の熱分解の他に、例えば、以下の方法を用いることができる。すなわち、アルゴン、水素のプラズマを用いて炭素材料を分解させる方法や、またレーザーアブレーションによって炭素棒のような炭素を含む固体から蒸発

させる方法である。

上記のパターニングされた触媒および触媒担体を用いることで、単層カーボンナノチューブの選択的な成長が可能となるが、その際に製造される単層カーボンナノチューブの方向性はランダムである。単層カーボンナノチューブに電
5 界、磁界などの外場を印加すると方向が揃うことが知られている。上記のパターニングされた触媒および触媒担体においても、炭素原料を供給する際に電界、磁界あるいは基板を回転させる際の遠心力などの外場を印加することで方向を揃えることが可能である。

〔第 2 の実施の形態〕

10 次に、本発明の第 2 の実施の形態について、添付図面を参照して説明する。

本実施の形態は、本発明のカーボンナノチューブを用いたトランジスタに関するものである。

図 3 A 及び図 3 B は、本発明の第 2 の実施の形態におけるカーボンナノチューブを用いたトランジスタの構造の一例を示す図である。図 3 B はトランジスタの上面図、図 3 A は、図 3 B の A A' 断面図を示す。本実施の形態のトランジスタは、シリコン基板 1 上にシリコン酸化膜 2 が設けられ、その上に素子部分
15 が形成された構造を有する。素子部分は、絶縁膜 1 9 およびゲート金属膜 2 0 から成るゲート電極と、その両脇に形成されたソース電極 3 0 およびドレイン電極 3 1 と、これらを接続するカーボンナノチューブ 5 とを含む。カーボンナノチューブ 5 は、触媒担体膜 4（触媒担体層 4 a と下地層 4 b とを含む）上
20 に設けられた触媒膜 4 0 から基板表面に平行な方向に成長したものである。このトランジスタではカーボンナノチューブ 5 が、チャネル領域としての役割を果たす。すなわち、絶縁膜 1 9 およびゲート金属膜 2 0 から成るゲート電極に電圧が印加されることにより、カーボンナノチューブ 5 の導電性が変化する。
25 これにより、ソース電極 3 0 およびドレイン電極 3 1 間に流れる電流が変化する。

図 4 A 及び図 4 B は、本発明の第 2 の実施の形態におけるカーボンナノチューブを用いたトランジスタの構造の他の例を示す図である。図 4 B はトランジスタの上面図、図 4 A は、図 4 B の B B' 断面図を示す。このトランジスタは、
30 図 3 A 及び図 3 B に示したトランジスタと概略同様の構造を有している。ただし、絶縁膜 1 9 およびゲート金属膜 2 0 がソース電極 3 0 およびドレイン電極 1 3 1 に跨るように形成されている点が異なる。

図 5 A 及び図 5 B は、本発明の第 2 の実施の形態におけるカーボンナノチューブを用いたトランジスタの構造の更に他の例を示す図である。図 5 B はトランジスタの上面図、図 5 A は、図 5 B の C C' 断面図を示す。このトランジスタはいわゆるバックゲートタイプのトランジスタである。図 3 A 及び図 3 B、
35

図4 A及び図4 Bのトランジスタと異なり、ゲート電極21がシリコン基板1の裏面に形成されている。このトランジスタは、ゲート電極21がカーボンナノチューブ5から離れた位置に形成される。そのため、ゲート電極の形成が容易である。

- 5 本発明において、ソース電極およびドレイン電極は、様々な配置とすることができる。

図6は、本発明の第2の実施の形態におけるカーボンナノチューブを用いたトランジスタの構造の別の例を示す上面図である。このトランジスタは、ソース電極30及びドレイン電極31の配置が、図3 A及び図3 B～図5 A及び図5 Bのトランジスタと異なる。ドレイン電極31は、ソース電極30から離間し、ソース電極30の周囲の一部を囲むように形成されている。ソース電極30およびドレイン電極31の間の領域には、ゲート金属膜20が形成されている。カーボンナノチューブ5は、ソース電極30およびドレイン電極31を跨るように形成されている。このカーボンナノチューブ5は、触媒担体膜4を起点として基板の表面に平行な方向に気相成長したものである。ソース電極30及びドレイン電極31をこのような配置とすることにより、両電極間のカーボンナノチューブ5による接続がより確実に行われる。すなわち、触媒担体膜4を起点としてカーボンナノチューブ5を気相成長させた場合、成長の方向は基板面内であらゆる方向をとり得る。図6の配置をとった場合、カーボンナノチューブ5の成長方向が様々な方向にふれた場合にもソース電極30およびドレイン電極31間を確実にカーボンナノチューブ5により接続することができる。

図7は、本発明の第2の実施の形態におけるカーボンナノチューブを用いたトランジスタの構造の更に別の例を示す上面図である。このトランジスタは、ソース電極30及びドレイン電極31の配置が、図3 A及び図3 B～図6のトランジスタと異なる。この配置では、ソース電極30の周辺に、ソース電極30と離間してソース電極30の外周を覆うようにドレイン電極31が形成されている。ソース電極30とドレイン電極31との間にはゲート金属膜20が形成されている。カーボンナノチューブ5はソース電極30およびドレイン電極31の両方に接続するように形成されている。このカーボンナノチューブ5は触媒担体膜4を起点として基板の表面に平行な方向に成長したものである。この配置をとった場合、カーボンナノチューブ5が如何なる方向に成長した場合にもソース電極30とドレイン電極31の電氣的接続を実現することができる。ここで、ソース電極30とドレイン電極31との間の距離を、カーボンナノチューブ5の成長条件を考慮して適宜設定することにより、よりいっそうカーボンナノチューブ105による電氣的接続を確実なものとすることができる。

以上示したトランジスタにおいて、ソース電極30およびドレイン電極31

は、金、白金、チタン等の単層膜またはこれらの積層膜とすることができる。
ゲート金属膜120としては、アルミニウム、金、チタンまたはタングステン等の金属を少なくとも一種を用いることができる。

次に、図3A及び図3Bに示したトランジスタを製造する方法の一例について説明する。

図8A～図8D、図9A～図9D及び図10A～図10Dは、図3A及び図3Bに示したトランジスタを製造する方法を示す断面図である。

まず、図8Aのようにシリコン基板1上にシリコン酸化膜2および触媒担体材料(第1の金属膜)3を形成する。触媒担体材料3は、TiN、アルミニウム、酸化アルミニウムがこの順で積層した構造を有する。TiNは、シリコン酸化膜2と、その上のアルミニウムとの間の密着性を向上させる密着膜として用いている。

続いて、触媒担体材料3上にマスクを形成した後、ドライエッチングにより触媒担体材料3をパターンニングし触媒担体膜4を形成する。この場合、触媒担体層4aは、酸化アルミニウムである。下地層4bは、TiN及びアルミニウムである。この触媒担体膜4の上に蒸着法により鉄(Fe)を含有する触媒膜40を形成する。触媒膜40の膜厚は2～5nm程度である。このような膜厚とすることにより、触媒担体膜4の表面の一部に触媒膜40が点在する形態とすることができる。すなわち、触媒担体膜4および触媒膜40の両方が露出した構造とすることができる。なお、ここでは触媒膜40の材料として鉄(Fe)を用いたが、上述のように、これ以外のものを用いることもできる。この状態が図8Bである。

次に、シリコン基板1をCVD成膜室に設置する。その後、シリコン基板1へ向けて、メタンやアセチレンなどの原料ガスを供給する。それにより、触媒膜40からカーボンナノチューブ5を気相成長させる。カーボンナノチューブ5は、基板の表面に概ね平行な方向に伸張する。この状態が図8Cである。単層構造のカーボンナノチューブ5を基板の表面に概ね平行な方向に伸張させるためには、触媒膜40およびその担体の材料、成長温度を適切に選択することが重要である。

続いて、カーボンナノチューブ5、触媒担体膜4及び触媒膜40を覆うようにレジスト6を形成する。この状態が図8Dである。

次に、図9Aに示すように、開口部を設けたマスク8を介してレジスト6を露光する。それにより、現像液に溶解する可溶化領域10が形成される。

続いて、レジスト6表面をモノクロロベンゼンのような所定の溶液で処理することにより、現像液に溶解しにくいレジスト変質層12を形成する。この状態が図9Bである。

その後、現像液に浸漬することによって露光部分（可溶化領域 10 を含む）を溶解させる。このとき、レジスト 6 の開口部は、逆テーパ形状となる。この状態が図 9 C である。

5 このレジスト 6 をマスクとして、シリコン基板 1 の上部全面を覆うように電極膜 16 を蒸着させる。この状態が図 9 D である。

その後、溶剤によりレジスト 6 を溶解する。それにより、レジスト 6 およびレジスト 6 上の電極膜 16 が除去される（リフトオフ法）。この状態が図 10 A である。上記工程では、図 9 C のようにレジスト 6 の開口部が逆テーパ形状となっているため、リフトオフを容易に行うことができる。

10 続いて、電極膜 16 間に開口部を有するレジスト 18 を形成する。この状態が図 10 B である。

次に、レジスト 18 をマスクとして、絶縁膜 19 およびゲート金属膜 20 をこの順で成膜する。この状態が図 10 C である。

15 その後、溶剤を用いてレジスト 18 の剥離処理を行う。それにより、レジスト 18 およびその上に形成された絶縁膜 19 およびゲート金属膜 20 を除去する。この状態が図 10 D である。

20 以上の工程により、図 10 D に示す構造のトランジスタが得られる。このトランジスタは、電極膜 16 のいずれか一方をソース電極（図 3 A のソース電極 30 に対応）、他方をドレイン電極（図 3 A のソース電極 31 に対応）として駆動する。本実施の形態では、カーボンナノチューブ 5 を触媒膜 40 から水平方向に成長させることによって電極膜 16 間を接続しているため、溶媒に分散したカーボンナノチューブを電極間に配置する方式に比べ、両電極間をより高い確度で接続することができる。加えて、カーボンナノチューブ 5 と電極膜 16 との接触抵抗を低減することができる。

25 以上、本発明の実施の形態について説明したが、デバイスを構成する各部材やプロセスを構成する各工程を適宜変更し得ることはいうまでもない。たとえば図 9 C では逆テーパ形状のレジスト開口部を設けているが、このようなプロセスを採用しなくてもよい。図 10 B に示す工程でこのような逆テーパ形状のレジスト開口部を設けてもよい。上記実施の形態は図 3 A、図 10 D に示す構造のトランジスタを製造するプロセスとして説明したが、この方法を応用して図 4 A や図 5 A の構造のトランジスタを製造することもできる。

[実施例 1]

35 本実施例では、触媒担体膜の材料をベーマイト、触媒膜の材料を鉄とし、基板上に単層カーボンナノチューブを成長させた例を示す。まずシリコン基板上にアルミニウムを 20 nm 蒸着した。その後、これを 100℃ に沸騰した水の中で 30 分ほど加熱した。その結果、アルミニウムが水酸化アルミニウム

(別名ベーマイト)に変化した。さらにそれを600℃で大気中にて1時間加熱して γ アルミナに変換し、これを触媒担体膜として用いた。その後、 γ アルミナの上に鉄を2 nm蒸着して触媒とした。

約2インチ径の電気炉にこの試料を導入し、アルゴン雰囲気中で800℃まで昇温した。800℃に到達した段階で、雰囲気ガスをアルゴンからメタン(99.999%)に切り替え、5分間保った。その後、再度アルゴンガスに切り替え、室温になるまで温度を下げた。

図11は、こうして生成された堆積物に関する走査電子顕微鏡による写真を示す。

図12は図11に示した堆積物の透過電子顕微鏡による写真である。図12の観察結果から、この堆積物は単層カーボンナノチューブであることが確認された。

図13A及び図13Bは、図11の堆積物のラマンスペクトルである。縦軸はラマン散乱光の強度、横軸は波数をそれぞれ示す。励起光はArレーザーの波長488 nmの光であり、レーザーのスポットサイズは約1ミクロンである。このラマンスペクトルでは、 1590 cm^{-1} 付近に大きなピーク(いわゆるタンジェンシャル・モード)と $100\sim300\text{ cm}^{-1}$ の範囲にピーク(いわゆるブリージング・モード)が観察できた。タンジェンシャル・モードおよびブリージング・モードは単層カーボンナノチューブに特徴的なスペクトルである。すなわち、これらからも単層カーボンナノチューブが生成されていることが確認できた。

ブリージング・モードのピークの位置と単層カーボンナノチューブの直径とは一意の関係があることが知られている。本実施例の場合、ピークが 100 cm^{-1} から 250 cm^{-1} 位の範囲に分布していることから、単層カーボンナノチューブの直径は約0.9 nmから約2 nm前後のものが存在していることが分かった。

また700℃でも同様な堆積物を確認できたが、収量が800℃のそれと比較して減少した。ただし、メタンを流す前に水素雰囲気中で5分ほど還元することで収量を増加させることが可能であった。還元処理を施すことで600℃から900℃の範囲で同様な堆積物が確認できた。

[実施例2]

実施例1ではベーマイトからなる触媒担体の上に触媒を形成した。本実施例ではシリコン酸化膜上に鉄を成膜し、その後、カーボンナノチューブを成長させた。本実施例でも単層カーボンナノチューブが得られたが、収率は実施例1に比べ低かった。

[実施例3]

実施例 1 において鉄（触媒）の金属膜厚を 1 nm から 5 nm まで変化させた。その結果、いずれの膜厚についても、実施例 1 と同様、単層カーボンナノチューブが得られることが走査型電子顕微鏡による観察およびラマン・スペクトルにより確認された。ペーマイトおよび遷移アルミナの表面が数百 nm から数 μ m 程度の大きさの花びら状の構造を持っていることから、数 μ m 程度の鉄の膜厚でも単層カーボンナノチューブの成長が可能であると考えられる。

図 1 4 および図 1 5 は、実施例 1 と同様にして形成したペーマイトに関する走査型電子顕微鏡による写真である。このペーマイトは、上記したように花びら状の構造を有していることが確認された。

〔実施例 4〕

本実施例では、シリコン基板上にアルミニウムを蒸着後、1 日から 2 日程度大気中に放置したものを触媒の担体として用いた。この触媒担体（アルミニウム自然酸化膜）の上に触媒として鉄を 2 nm 蒸着する。その後、実施例 1 と同様に 800℃の雰囲気下でメタンガスを流し単層カーボンナノチューブを生成した。

図 1 6 は、得られたカーボンナノチューブの走査電子顕微鏡による写真を示す。図 1 1 のものと比較して濃淡があるが、これは堆積物の量に場所によってばらつきがあるためである。

図 1 7 A 及び図 1 7 B は、図 1 6 に示したカーボンナノチューブのラマンスペクトルである。縦軸はラマン散乱光の強度、横軸は波数をそれぞれ示す。単層カーボンナノチューブに特徴的なタンジェンシャル・モードとブリージング・モードが観察された。

〔実施例 5〕

本実施例は、触媒担体膜をパターニングした例である。まず、シリコン酸化膜をシリコン基板上に約 15 nm 熱酸化で形成した。次に厚さ約 1.8 μ m の光露光用のレジストにパターニングを施し、その上にアルミニウムを 20 nm 蒸着し、これを 100℃の水で 30 分煮てアルミニウムをペーマイト化した。その上に触媒となる鉄を 2 nm 蒸着した後、アセトン中でレジスト上のペーマイトおよび鉄をリフトオフして除去した。こうしてパターニングされたペーマイト／鉄から成る担体／触媒構造を形成した。

その後、実施例 1 と同様に 800℃の雰囲気下でメタンガスを流し単層カーボンナノチューブを生成した。

図 1 8 は、得られたカーボンナノチューブの走査電子顕微鏡による写真を示す。図 1 8 から分かるように中央部には触媒および担体が存在せず、この部分から成長している堆積物は確認されなかった。一方、その両側の触媒および担体の設けられた領域には、多くの堆積物が確認された。

図19A及び図19Bは、図18に示したカーボンナノチューブのラマンスペクトルである。縦軸はラマン散乱光の強度、横軸は波数をそれぞれ示す。単層カーボンナノチューブに特徴的なタンジェンシャル・モードとブリージング・モードが観察された。

- 5 本実施例において、0.5 MV/m程度以上の直流電界あるいは0.1 MV/m以上の交流電界を印加することで、カーボンナノチューブの成長方向を電界方向に揃えることができる。

- 図20は、カーボンナノチューブの成長方向を電界方向に揃えることを実現する装置の一例を示す構成図である。この装置60は、反応管62内に電極63、対向電極64およびこれらの間に配置された基板支持体68を備えている。電極63、対向電極64には、それぞれ給電線66、67を介して電力が供給される。反応管62の周囲には加熱用ヒーター61が設けられ、反応管62の雰囲気温度を調整できるようになっている。電極63、対向電極64および基板支持体68は成長時の温度に耐え得る材質でできていることが望ましい。基板支持体68は石英のような絶縁体により作製することが好ましい。電極63、対向電極64は、例えば、石英のメッシュ構造の上に、白金等、成長時の温度に耐え得る金属を成膜したものが用いられる。

- この装置60を用いてカーボンナノチューブの成長を行うときは、電極63および対向電極64間に、触媒担体膜および触媒膜を設けた基板65を配置した状態で両電極間に電界を発生させる。電極63および対向電極64にはメッシュ状の穴が設けられているため、その穴を通じて炭素材料が効率よく基板65上の触媒に供給されるようになっている。

[実施例6]

- 本実施例では単層カーボンナノチューブを用いてトランジスタを作製し、評価を行った。実施例4と同様に、アルミニウムを20 nm蒸着した後大気中で2日間放置した後に触媒として鉄を2 nm蒸着し、単層カーボンナノチューブを成長させた。成長温度は800℃とした。その後、第二の実施の形態において図8D、図9A～図9D、図10A～図10Dに示したプロセスを実施し、トランジスタを作製した。図8D、図9A～図9D、図10A～図10Dにおいて、絶縁膜19は、チタン膜を自然酸化して形成したチタン酸化膜（膜厚2 nm）とし、ゲート金属膜20は白金膜（膜厚10 nm）とし、ソース電極30およびドレイン電極31は金膜（膜厚10 nm）とした。このトランジスタは概略図3A及び図3Bに示す構造を有しているが、ソース電極30およびドレイン電極31を、図3Bの配置ではなく図6の配置としている。

- 35 図21は、得られたトランジスタの評価結果を示すグラフである。横軸は、ソースドレイン間電圧、縦軸はドレイン電流値をそれぞれ示す。基板を接地

し、ゲート電圧に印加する電圧を -1 V から 1 V まで 0.1 V 刻みで変化させ、 $I-V$ 特性を評価した。本実施例で得られたトランジスタは良好な特性を示すことが確認された。

5 以上説明したように本発明に係る触媒担持基板は、カーボンナノチューブ気相成長触媒を含む第一の領域と、特定の元素を含有する材料を含む第二の領域と、が表出する主面を有している。そのため、これらの領域の相乗作用により、基板との密着性、パターンニング特性に優れたカーボンナノチューブを高い収率で得ることができる。また、電気特性に優れる単層カーボンナノチューブを安定的に得ることができる。

10 また、本発明に係るカーボンナノチューブの成長方法によれば、高品質のカーボンナノチューブ、特に単層カーボンナノチューブを高い収率で安定的に得ることができる。得られたカーボンナノチューブは、基板との密着性に優れており、高速動作性・高集積性に優れるトランジスタ等の電子素子に好適に応用することができる。

15 また本発明に係るトランジスタは、触媒含有膜から基板水平方向に伸長したカーボンナノチューブが電極と接続する構造を有している。そのため、カーボンナノチューブと電極との間の密着性に優れる。また、カーボンナノチューブを単層カーボンナノチューブとした場合、高速動作性に優れる素子特性を安定的に得ることができる。加えて、電圧印可によりカーボンナノチューブ中に流れるチャンネル電流が大きく変動することから、理想的なトランジスタを得ること
20 ができる。

さらに本発明に係るトランジスタの製造方法は、上述のカーボンナノチューブの成長方法を利用してカーボンナノチューブ部分を形成する。そのため、高速動作性、信頼性に優れたトランジスタを良好な製造安定性で得ることができ
25 る。

本発明において、触媒担体膜上に触媒担体膜の一部を覆う触媒膜が形成された構成を採用した場合、基板に対する密着性が良好となる上、触媒担体の膜質が良好となる。この結果、基板に対する密着性に優れ、電気特性の良好なカーボンナノチューブを基板上に高い収率で形成することが可能となる。くわえて、
30 触媒担体膜のパターンニング特性、膜厚制御性、製造安定性を良好にすることができる。

請求の範囲

1. 基板上に設けられた第1領域と、

前記第1領域の一部を覆うように設けられた第2領域と

5 を具備し、

前記第1領域は、第1物質を含む触媒担体部を備え、

前記第2領域は、前記第1物質とは異なる第2物質を含む触媒部を備え、

前記第1物質は、周期表2族～14族から選択される少なくとも一種の元素を含む金属またはその化合物であり、

10 前記第2物質は、カーボンナノチューブを気相成長させる触媒である触媒担持基板。

2. 請求の範囲第1項に記載の触媒担持基板において、

前記カーボンナノチューブは単層カーボンナノチューブである

15 触媒担持基板。

3. 請求の範囲第1項に記載の触媒担持基板において、

前記第2物質は、Fe、Ni、Co、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、La、Y、MoおよびMnからなる群から選択される少なくとも一種の元素を含有する金属または化合物を含む

20 触媒担持基板。

4. 請求の範囲第3項に記載の触媒担持基板において、

前記第1物質は、Al、Mo、Ti、Ta、Cr、Cu、Mn、Mg、Zr、Hf、W、Ru、Rh、ZnおよびSnからなる群から選択される少なくとも一種の元素を含有する金属または化合物を含む触媒担持基板。

25

5. 請求の範囲第1項に記載の触媒担持基板において、

30 前記第1領域は、

前記基板上に設けられ、前記第1物質を含む金属膜を備え、

前記触媒担体部は、前記金属膜の上部が酸化処理または水酸化処理された膜である

触媒担持基板。

35

6. 請求の範囲第5項に記載の触媒担持基板において、

前記第 2 物質は、Fe、Ni、Co、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、La、Y、Mo および Mn からなる群から選択される少なくとも一種の元素を含有する金属または化合物を含む

触媒担持基板。

5

7. 請求の範囲第 6 項に記載の触媒担持基板において、

前記第 1 物質は、Al、Mo、Ti、Ta、Cr、Cu、Mn、Mg、Zr、Hf、W、Ru、Rh、Zn および Sn からなる群から選択される少なくとも一種の元素を含有する金属または化合物を含む

10

触媒担持基板。

8. 請求の範囲第 7 項に記載の触媒担持基板において、

前記触媒担持体の表面は、アルミニウム自然酸化膜、ペーサイト、 α アルミナ、 γ アルミナ、 δ アルミナ、および θ アルミナから選ばれた少なくとも一つを含む

15

触媒担持基板。

9. 基板上に設けられ、カーボンナノチューブを気相成長させる触媒含有膜と、

前記触媒含有膜から前記基板の表面に沿う方向へ伸長した前記カーボンナノチューブと、

20

前記カーボンナノチューブの触媒含有膜側の部分と接続する第 1 の電極と、

前記カーボンナノチューブの他方側の部分と接続する第 2 の電極と、

前記第 1 電極と前記第 2 電極との間の前記カーボンナノチューブに電圧を印可するゲート電極と

25

を具備するトランジスタ。

10. 請求の範囲第 9 項に記載のトランジスタにおいて、

前記カーボンナノチューブは単層カーボンナノチューブであるトランジスタ。

30

11. 請求の範囲第 9 項に記載のトランジスタにおいて、

前記ゲート電極は、前記カーボンナノチューブの上部に設けられるトランジスタ。

35

12. 請求の範囲第 9 項に記載のトランジスタにおいて、

前記ゲート電極は、前記基板の裏面に設けられる

トランジスタ。

- 1 3. 請求の範囲第9項に記載のトランジスタにおいて、
前記第2の電極は、前記第1の電極と離間して、前記第1の電極の周囲を囲
5 むように形成される
トランジスタ。

- 1 4. 請求の範囲第9項に記載のトランジスタにおいて、
前記触媒含有膜は、
10 前記基板上に設けられた第1領域と、
前記第1領域の一部を覆うように設けられた第2領域と
を備え、
前記第1領域は、第1物質を含む触媒担体部を有し、
前記第2領域は、前記第1物質とは異なる第2物質を含む触媒部を有し、
15 前記第1物質は、周期表2族～14族から選択される少なくとも一種の元素
を含む金属またはその化合物であり、
前記第2物質は、前記カーボンナノチューブを気相成長させる触媒である
トランジスタ。

- 20 1 5. 請求の範囲第14項に記載のトランジスタにおいて、
前記第2物質は、Fe、Ni、Co、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、
La、Y、MoおよびMnからなる群から選択される少なくとも一種の元素を
含有する金属または化合物を含む
トランジスタ。

- 25 1 6. 請求の範囲第15項に記載のトランジスタにおいて、
前記第1物質は、Al、Mo、Ti、Ta、Cr、Cu、Mn、Mg、Z
r、Hf、W、Ru、Rh、ZnおよびSnからなる群から選択される少なく
とも一種の元素を含有する金属または化合物を含む
30 トランジスタ。

- 1 7. 請求の範囲第14項に記載のトランジスタにおいて、
前記第1領域は、
前記基板上に設けられ、前記第1物質を含む金属膜を備え、
35 前記触媒担体部は、前記金属膜の上部が酸化処理または水酸化処理された膜
である

トランジスタ。

18. 請求の範囲第17項に記載のトランジスタにおいて、

- 5 前記第2物質は、Fe、Ni、Co、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、
La、Y、MoおよびMnからなる群から選択される少なくとも一種の元素を
含有する金属または化合物を含む
トランジスタ。

19. 請求の範囲第18項に記載のトランジスタにおいて、

- 10 前記第1物質は、Al、Mo、Ti、Ta、Cr、Cu、Mn、Mg、Zr、
Hf、W、Ru、Rh、ZnおよびSnからなる群から選択される少なく
とも一種の元素を含有する金属または化合物を含む
トランジスタ。

- 15 20. (a) 触媒担持基板を準備するステップと、

ここで、前記触媒担持基板は、
基板上に設けられた第1領域と、
前記第1領域の一部を覆うように設けられた第2領域と
を備え、

- 20 前記第1領域は、第1物質を含む触媒担体部を有し、
前記第2領域は、前記第1物質とは異なる第2物質を含む触媒部を有し、
前記第1物質は、周期表2族～14族から選択される少なくとも一種の元素
を含む金属またはその化合物であり、
前記第2物質は、カーボンナノチューブを気相成長させる触媒であり、

- 25 (b) 触媒担持基板の表面に炭素を含む原料ガスを供給して、前記カーボン
ナノチューブを成長させるステップと
を具備する
カーボンナノチューブの成長方法。

- 30 21. 請求の範囲第20項に記載のカーボンナノチューブの成長方法において、
前記カーボンナノチューブは単層カーボンナノチューブである
カーボンナノチューブの成長方法。

22. 請求の範囲第20項に記載のカーボンナノチューブの成長方法において、

- 35 前記(b)ステップは、
(b1) 前記カーボンナノチューブを前記触媒担持基板の表面に沿う方向へ

成長させるステップを備える
カーボンナノチューブの成長方法。

5 23. 請求の範囲第22項に記載のカーボンナノチューブの成長方法において、
前記(b1)ステップは、
(b11) 前記触媒担持基板に所定の方向の電界を印加するステップを備える
カーボンナノチューブの成長方法。

10 24. 請求の範囲第20項に記載のカーボンナノチューブの成長方法において、
前記(b)ステップは、
(b2) 前記触媒担持基板の表面に還元性ガスを接触させるステップを更に
備える
カーボンナノチューブの成長方法。

15 25. 請求の範囲第20項に記載のカーボンナノチューブの成長方法において、
前記(a)ステップは、
(a1) 前記基板上に、所定の形状にパターニングされた前記第1領域及び
前記第2領域を形成するステップを備える
20 カーボンナノチューブの成長方法。

26. 請求の範囲第25項に記載のカーボンナノチューブの成長方法において、
前記カーボンナノチューブは単層カーボンナノチューブである
カーボンナノチューブの成長方法。

25 27. 請求の範囲第25項に記載のカーボンナノチューブの成長方法において、
前記第2物質は、Fe、Ni、Co、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、
La、Y、MoおよびMnからなる群から選択される少なくとも一種の元素を
含有する金属または化合物を含む
30 カーボンナノチューブの成長方法。

28. 請求の範囲第27項に記載のカーボンナノチューブの成長方法において、
前記第1物質は、Al、Mo、Ti、Ta、Cr、Cu、Mn、Mg、Z
r、Hf、W、Ru、Rh、ZnおよびSnからなる群から選択される少なく
35 とも一種の元素を含有する金属または化合物を含む
カーボンナノチューブの成長方法。

29. 請求の範囲第25に記載のカーボンナノチューブの成長方法において、
前記(a1)ステップは、
(a11)前記基板上に、前記所定の形状にパターンニングされた触媒担体部
5 を形成するステップと、
(a12)前記触媒担体部の表面の一部を覆う触媒部を形成するステップと
を含む
カーボンナノチューブの成長方法。
- 10 30. 請求の範囲第29項に記載のカーボンナノチューブの成長方法において、
前記(a11)ステップは、
(a111)前記基板上に周期表2族～14族から選択される少なくとも一
種の元素を含む金属膜を形成するステップと、
(a112)前記金属膜の上部を酸化処理または水酸化処理することにより
15 前記触媒担体部を形成するステップと
を含む
カーボンナノチューブの成長方法。
- 20 31. 請求の範囲第29項に記載のカーボンナノチューブの成長方法において、
前記(a12)ステップは、
(a121)前記触媒部を、蒸着法、スパッタリング法及びCVD法のうち
のいずれか一つの方法により形成するステップを備える
カーボンナノチューブの成長方法。
- 25 32. 請求の範囲第25項に記載のカーボンナノチューブの成長方法において、
前記(b)ステップは、
(b3)前記触媒担持基板に所定の方向の電界を印加して、前記カーボンナ
ノチューブを前記触媒担持基板の表面に沿う方向へ成長させるステップを備え
る
30 カーボンナノチューブの成長方法。
33. 請求の範囲第25項に記載のカーボンナノチューブの成長方法において、
前記(b)ステップは、
(b4)前記触媒担持基板の表面に還元性ガスを接触させるステップを更に
35 備える
カーボンナノチューブの成長方法。

34. (c) 半導体基板上に、所定の形状にパターニングされた触媒含有膜を形成するステップと、

ここで、前記触媒含有膜は、前記半導体基板上に設けられた第1領域と、

5 前記第1領域の一部を覆うように設けられた第2領域とを備え、

前記第1領域は、第1物質を含む触媒担体部を有し、

前記第2領域は、前記第1物質とは異なる第2物質を含む触媒部を有し、

10 前記第1物質は、周期表2族～14族から選択される少なくとも一種の元素を含む金属またはその化合物であり、

前記第2物質は、前記カーボンナノチューブを気相成長させる触媒であり、

(d) 前記触媒含有膜の表面に炭素を含む原料ガスを供給して、前記半導体基板の表面に沿う方向へ前記カーボンナノチューブを成長させるステップと、

15 (e) 前記カーボンナノチューブの触媒含有膜側の部分と接続する第1の電極と、前記カーボンナノチューブの他方側の部分と接続する第2の電極とを形成するステップと、

(f) 前記第1電極と前記第2電極との間の前記カーボンナノチューブに電圧を印可するゲート電極を形成するステップと、

を具備するトランジスタの製造方法。

要約書

- 触媒担持基板は、基板（50）上に設けられた第1領域（54）と、第1領域の一部を覆うように設けられた第2領域（55）とを具備する。第1領域（54）は、第1物質を含む触媒担体部（54a）を備える。第2領域（55）は、
- 5 第1物質とは異なる第2物質を含む触媒部（55）を備える。第1物質は、周期表2族～14族から選択される少なくとも一種の元素を含む金属またはその化合物である。第2物質は、カーボンナノチューブを気相成長させる触媒である。

Fig. 1

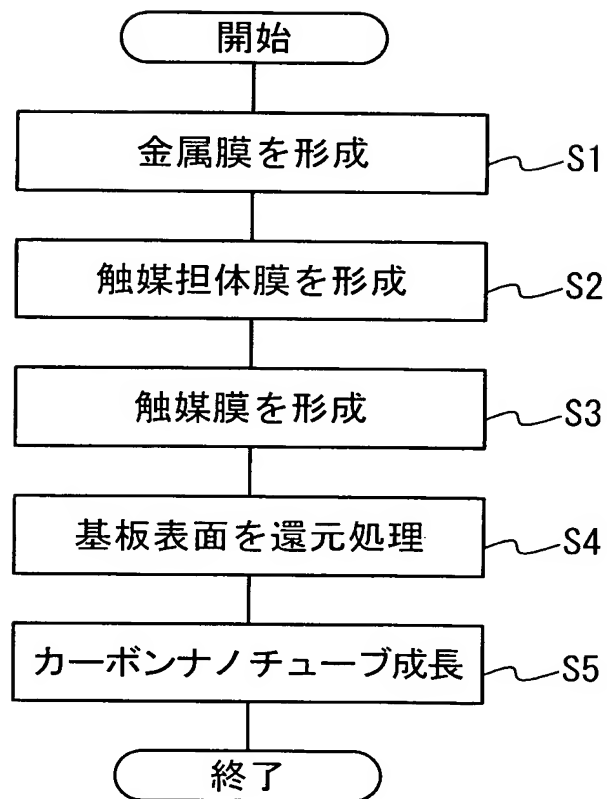


Fig. 2A

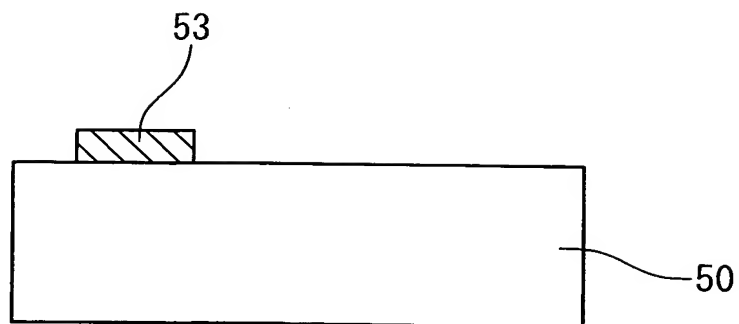


Fig. 2B

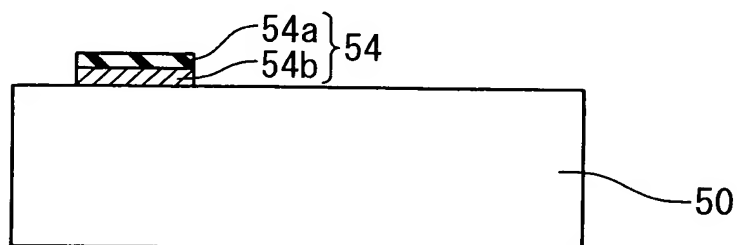


Fig. 2C

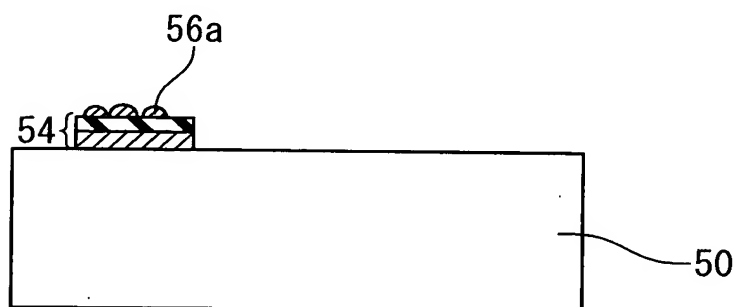


Fig. 2D

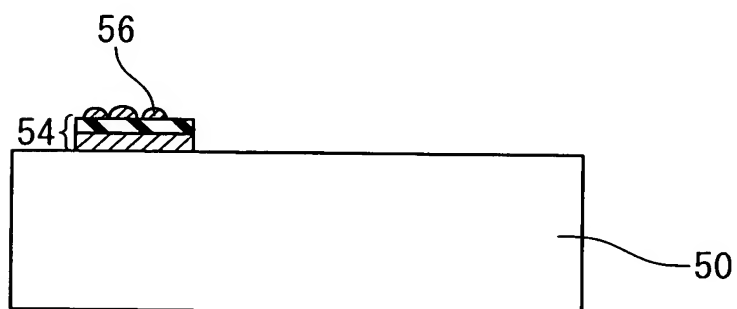


Fig. 2E

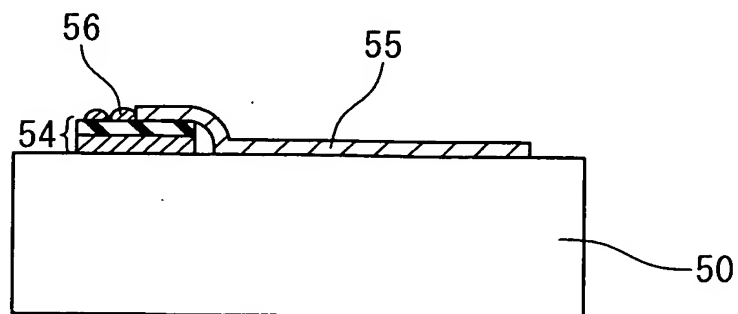


Fig. 3A

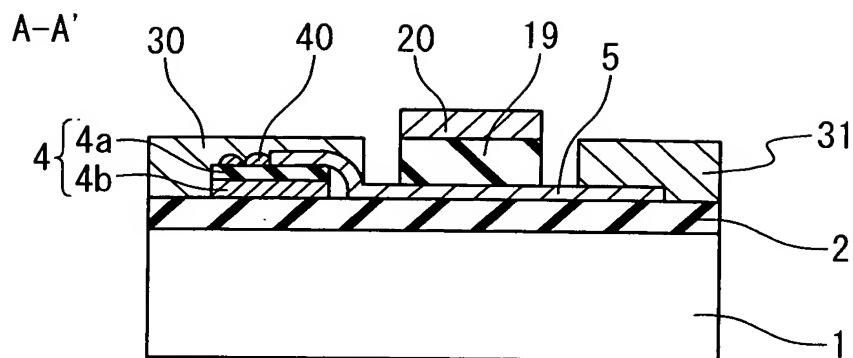
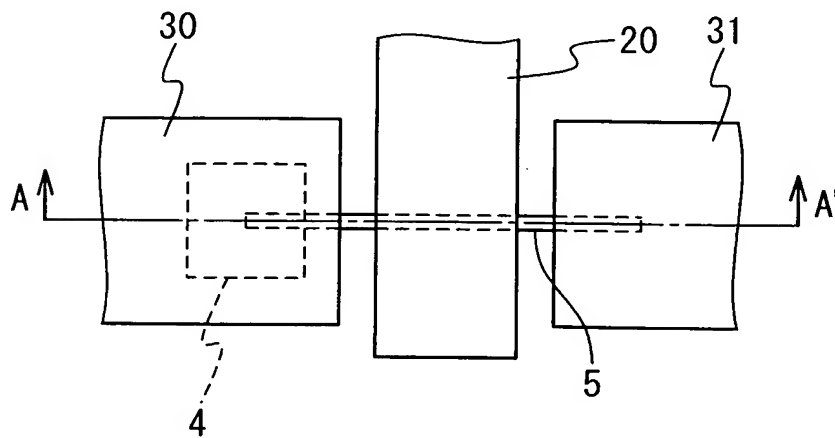


Fig. 3B



This cross-sectional view shows the device structure along line B-B'. It features a substrate (1) with a thin layer (2) on top. A thick layer (5) is deposited over layer 2. On top of layer 5, there is a patterned layer (30) with a central raised portion (20) and side portions (19). A layer (4) is formed on top of layer 30, with a central portion (4a) and side portions (4b). A layer (40) is formed on top of layer 4, with a central portion (4a) and side portions (4b). A layer (31) is formed on top of layer 40, with a central portion (4a) and side portions (4b).

Fig. 5A

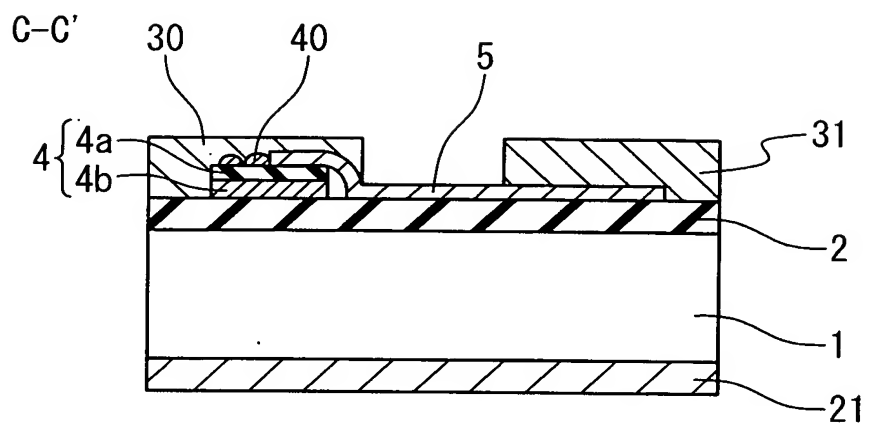


Fig. 5B

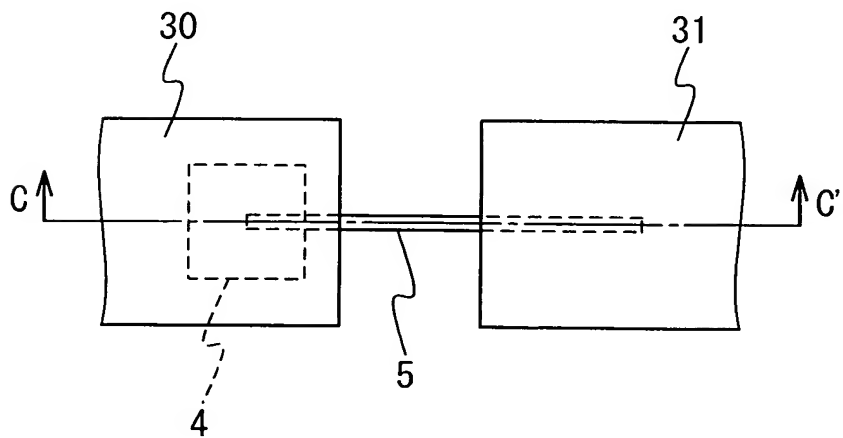


Fig. 6

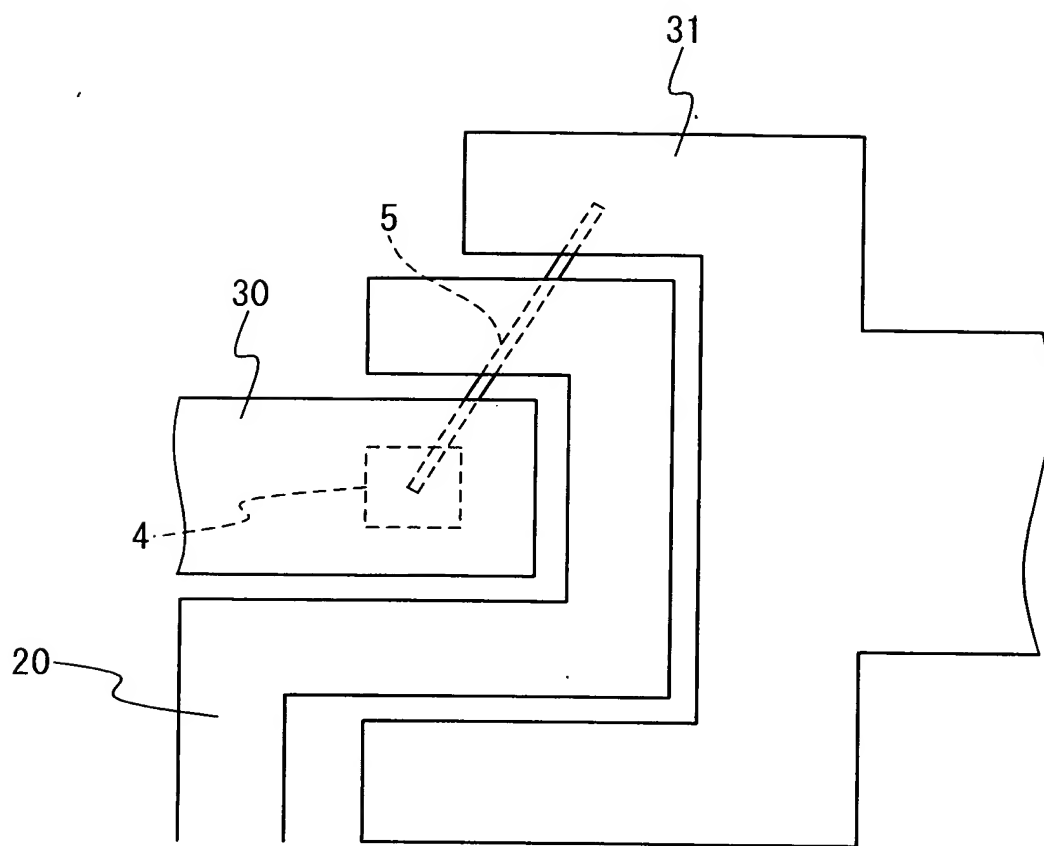


Fig. 7

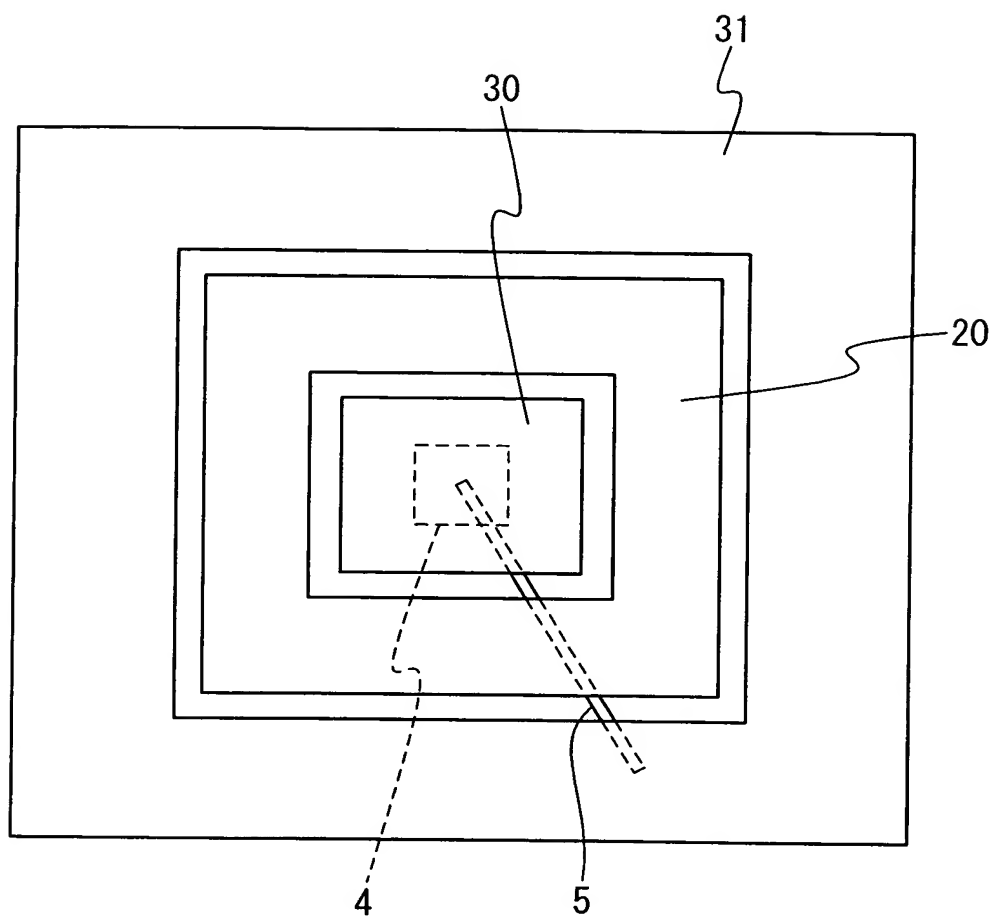


Fig. 8A

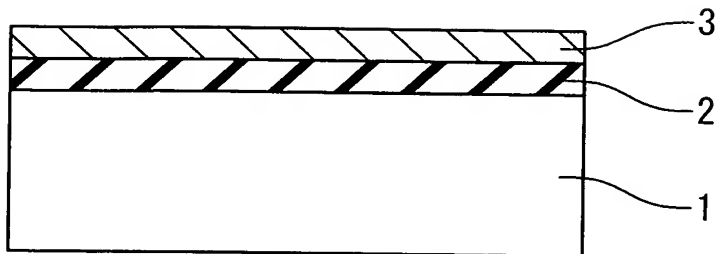


Fig. 8B

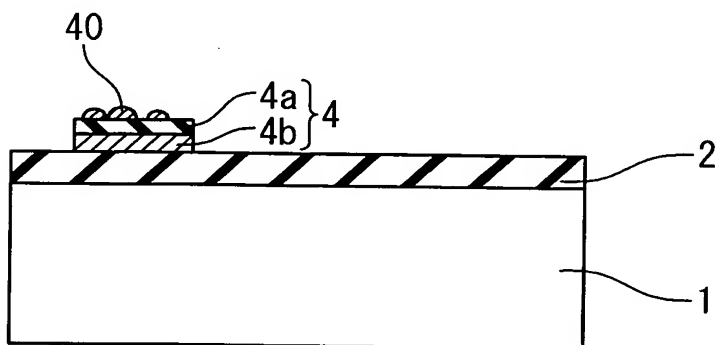


Fig. 8C

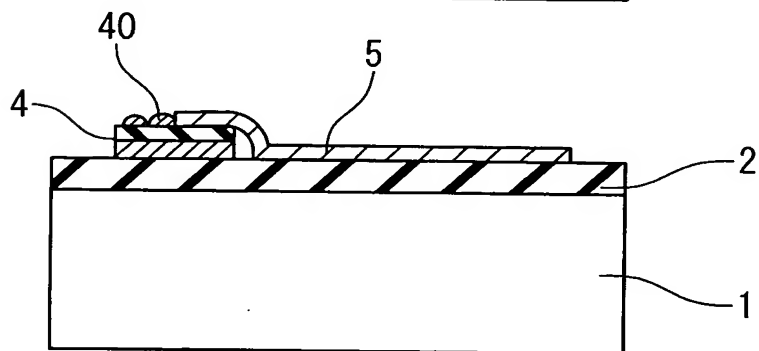


Fig. 8D

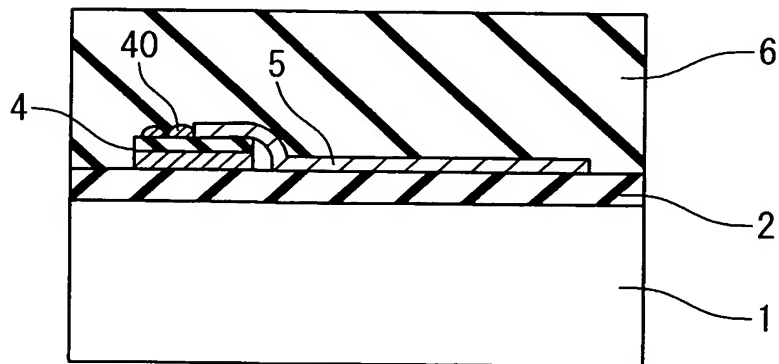


Fig. 9A

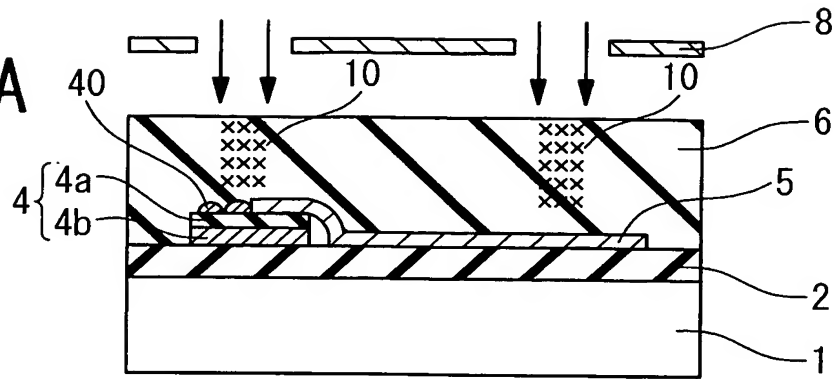


Fig. 9B

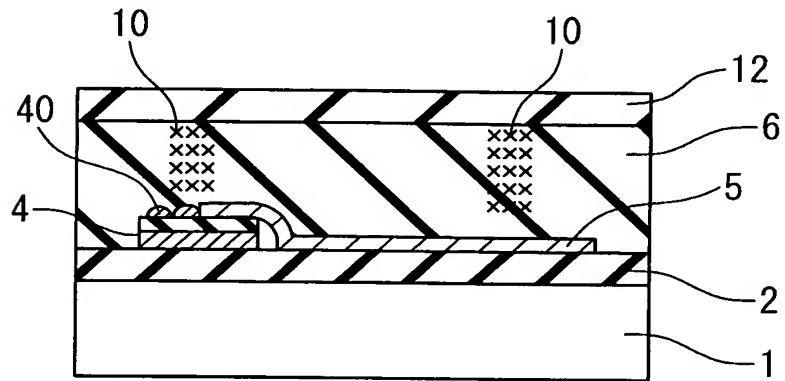


Fig. 9C

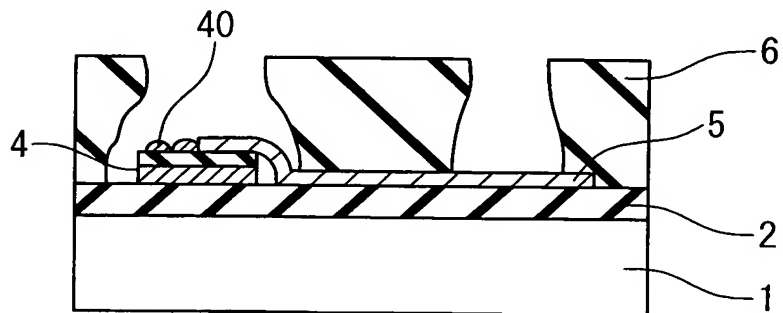


Fig. 9D

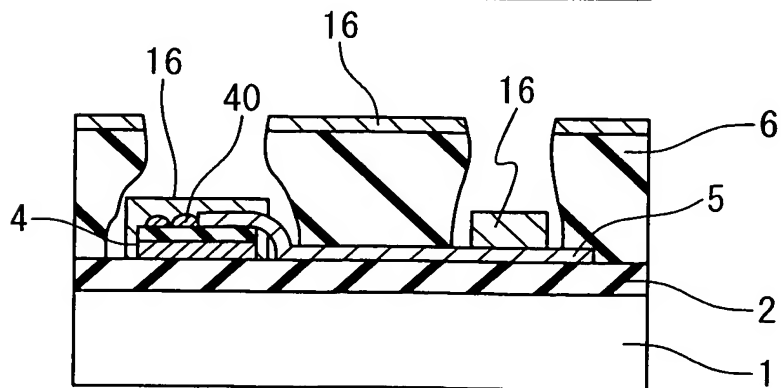


Fig. 10A

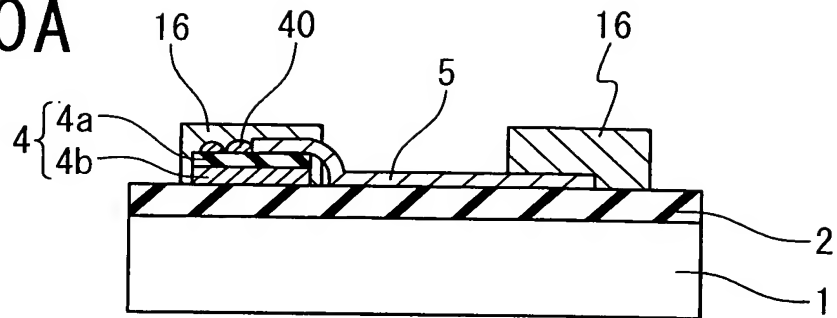


Fig. 10B

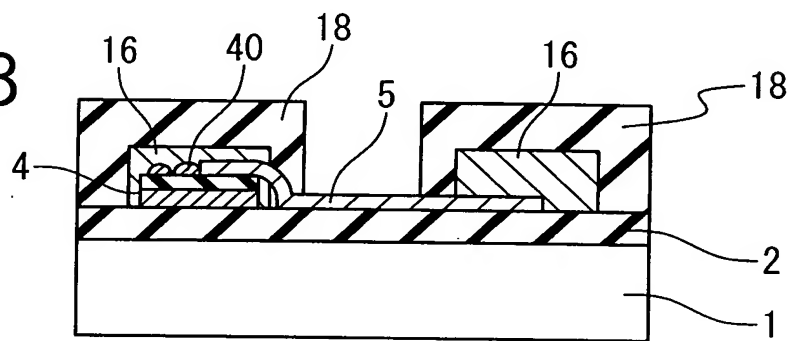


Fig. 10C

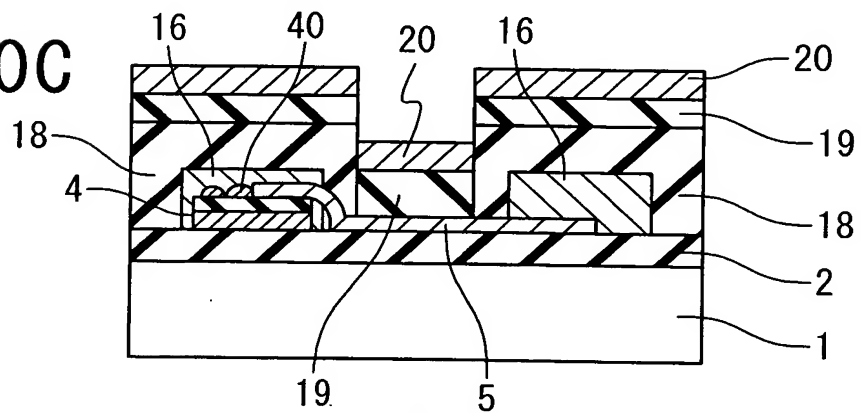


Fig. 10D

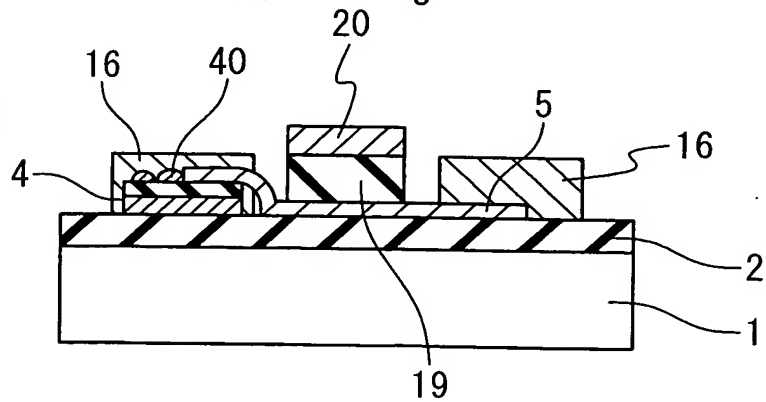


Fig. 11

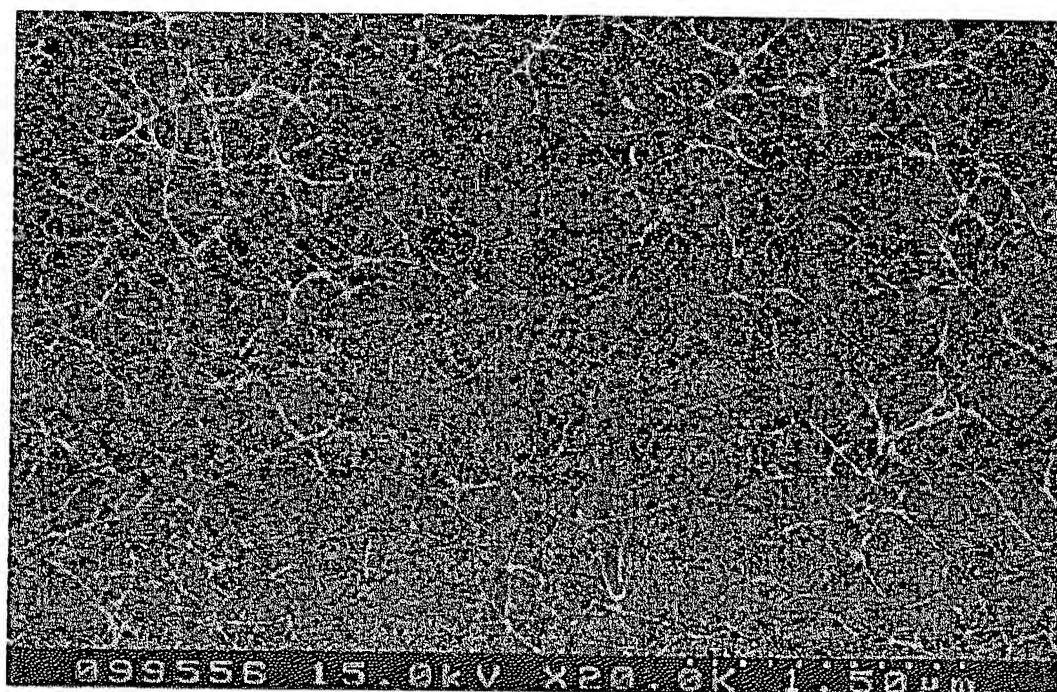


Fig. 12

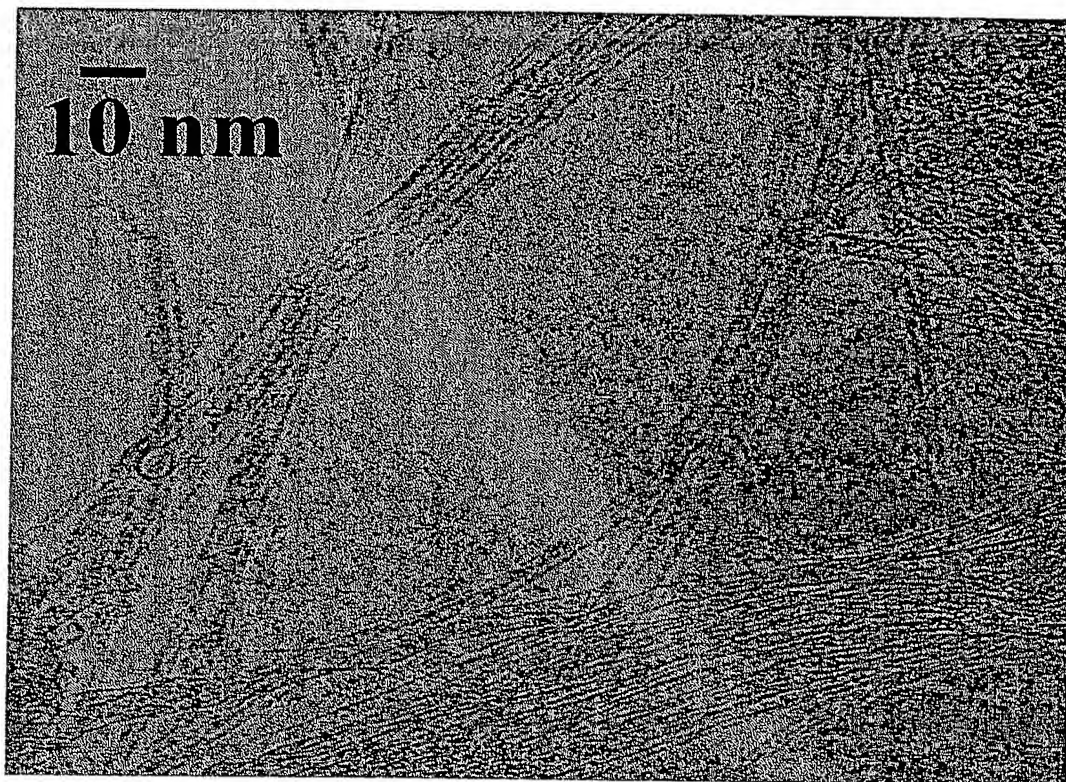


Fig. 13A

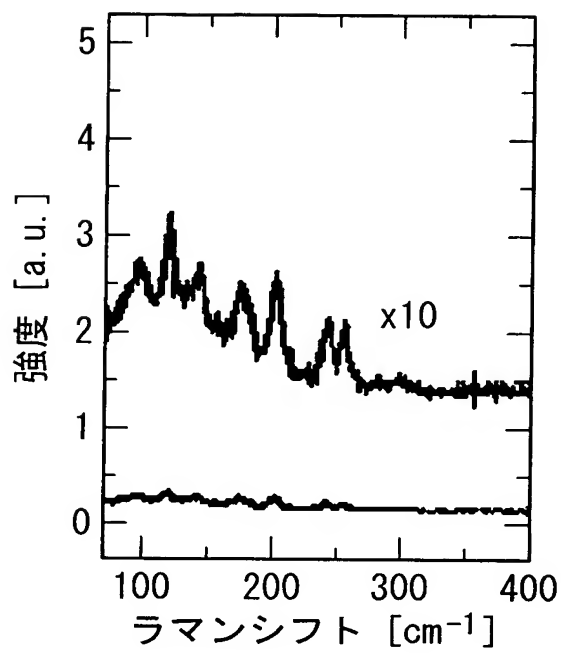


Fig. 13B

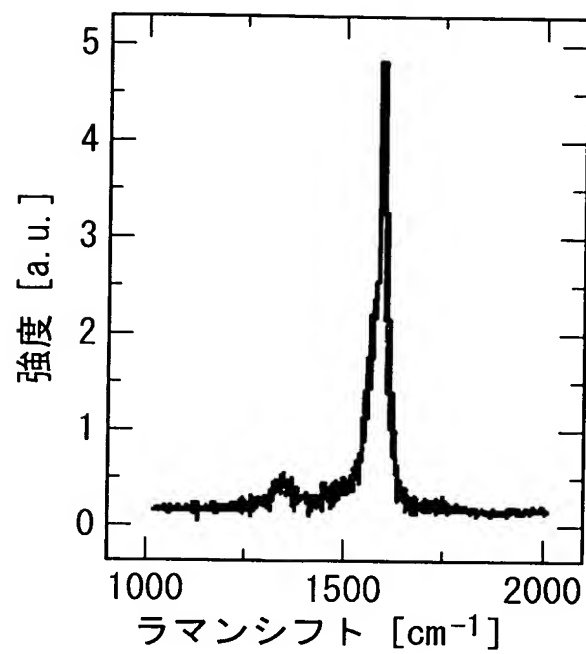


Fig. 14

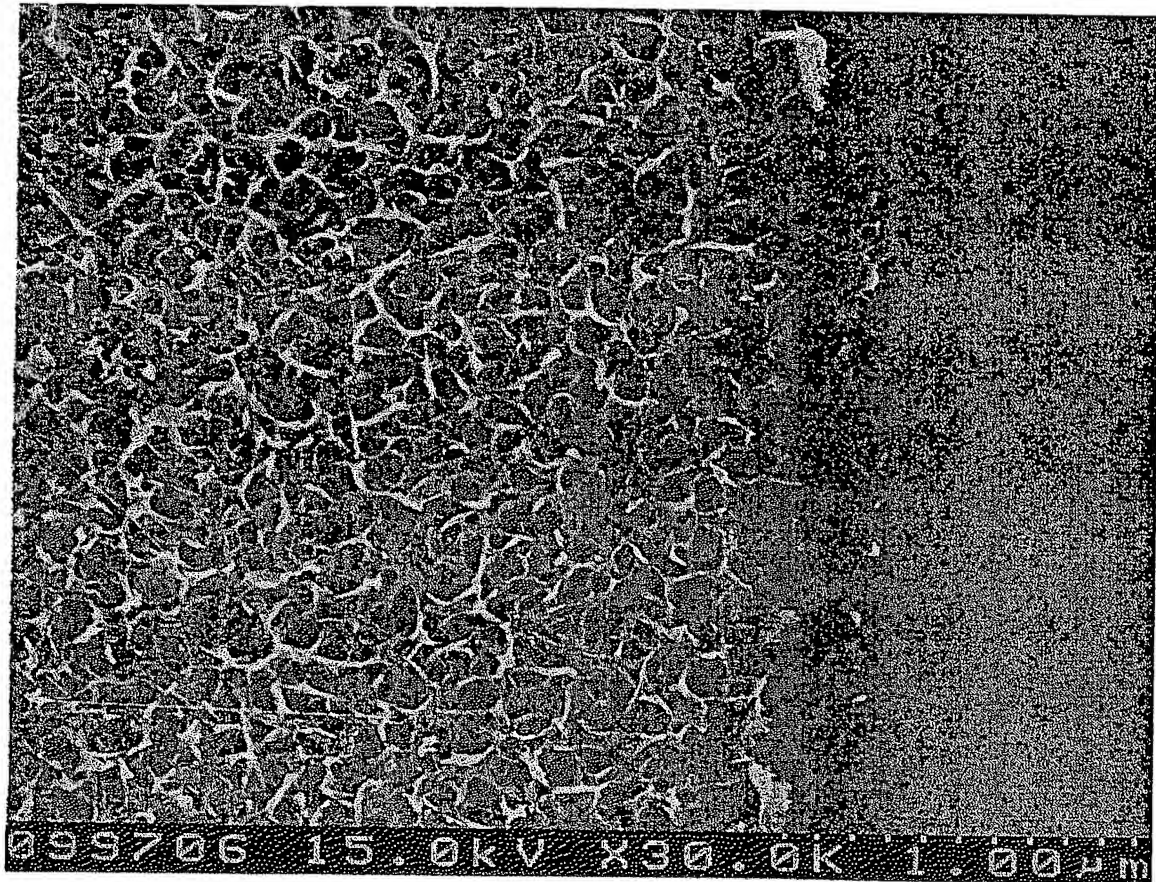
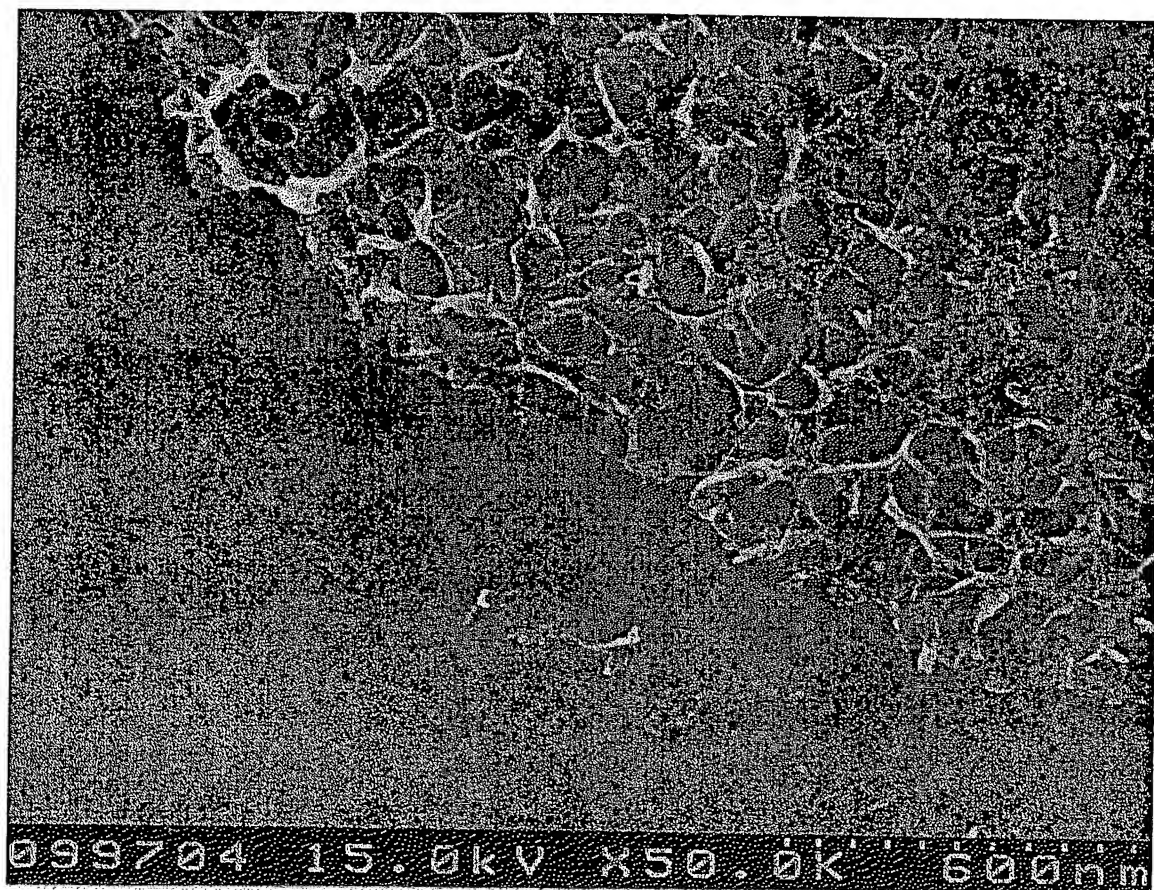


Fig. 15



F i g . 1 6

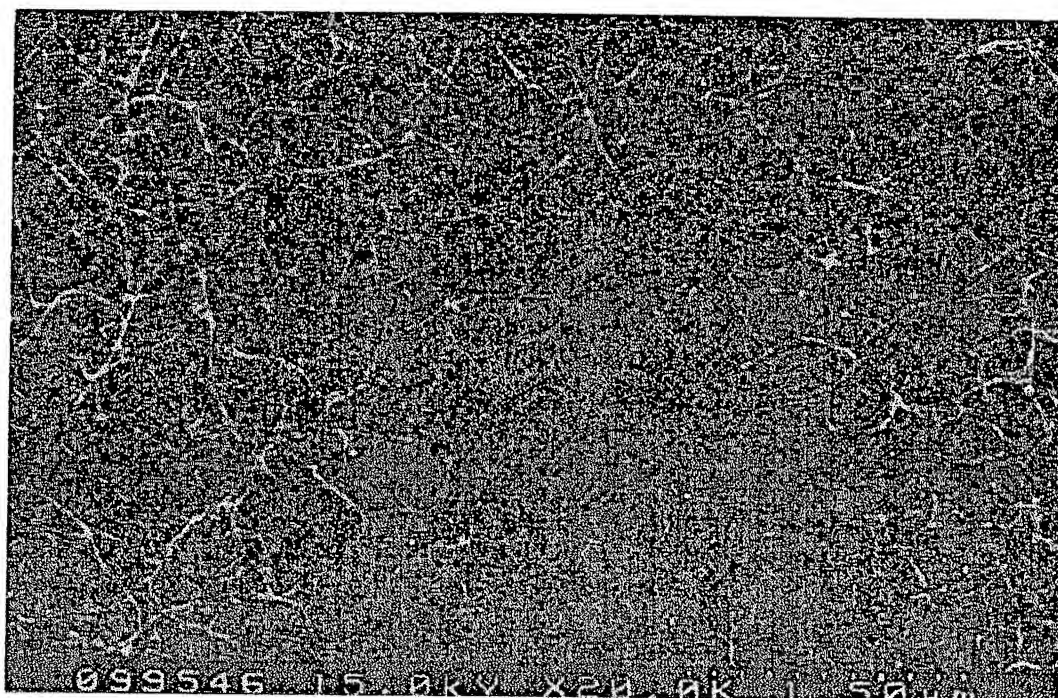


Fig. 17A

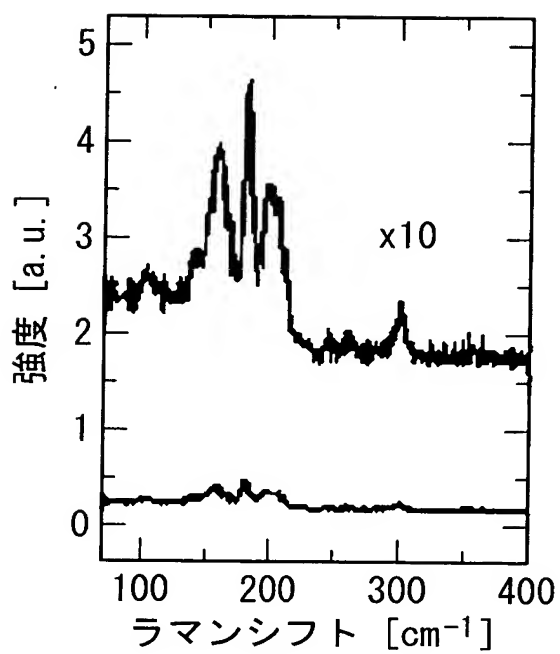


Fig. 17B

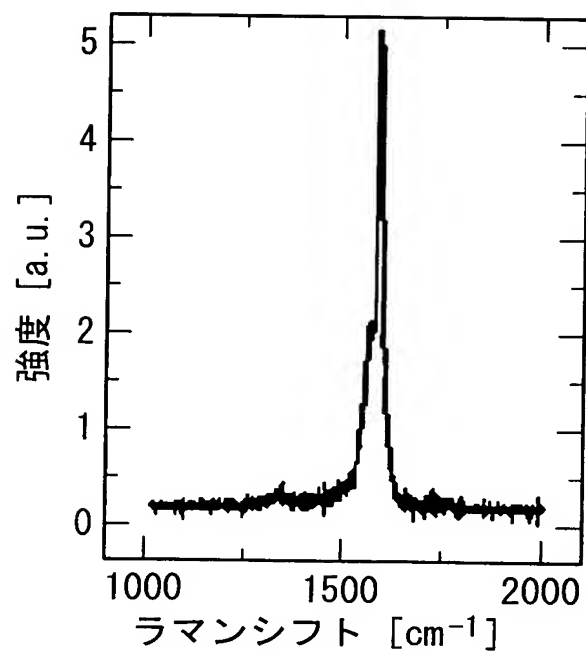


Fig. 18

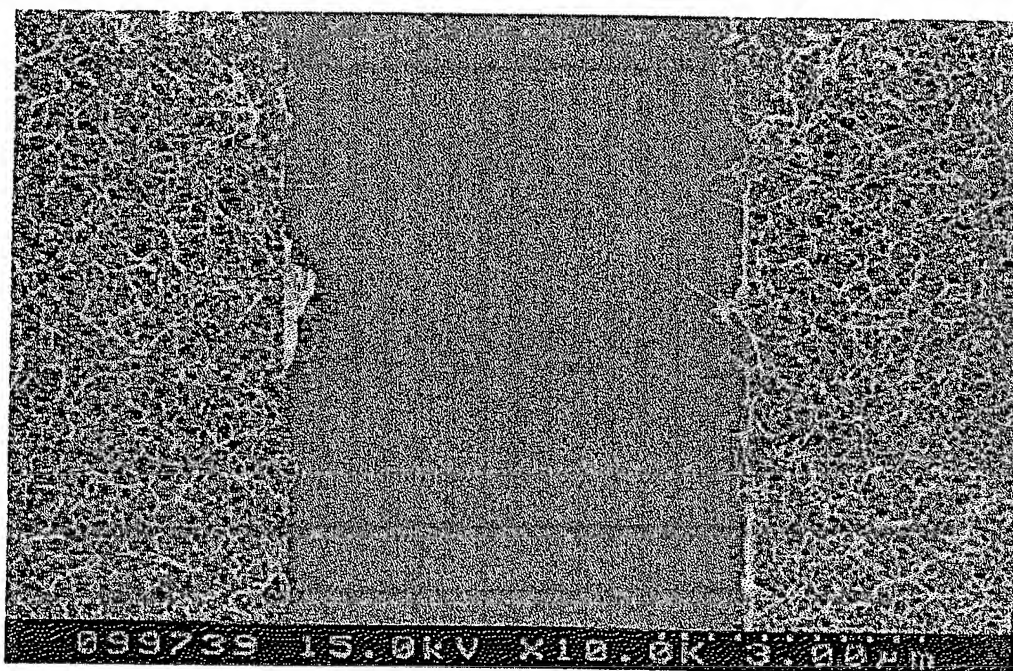


Fig. 19A

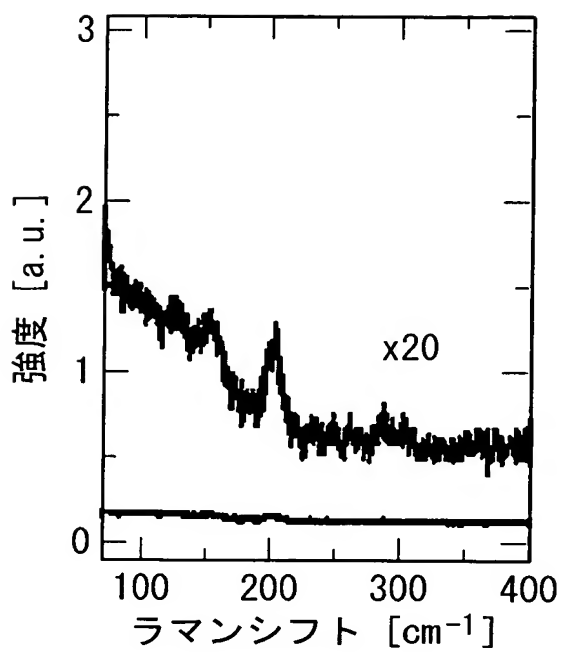


Fig. 19B

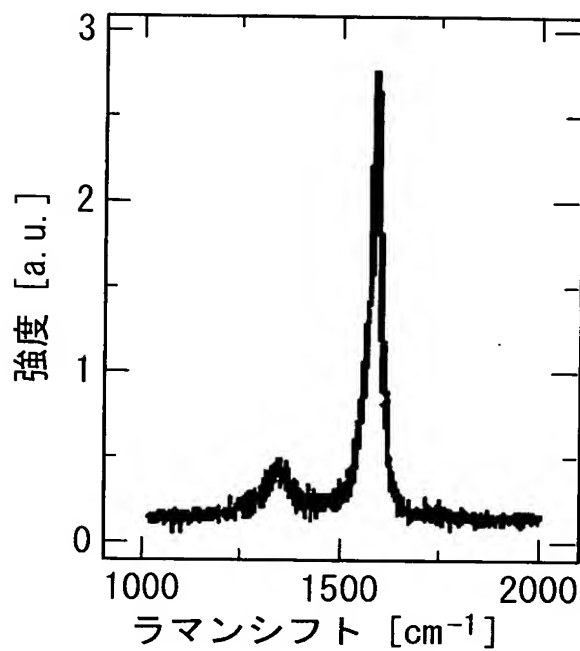


Fig. 20

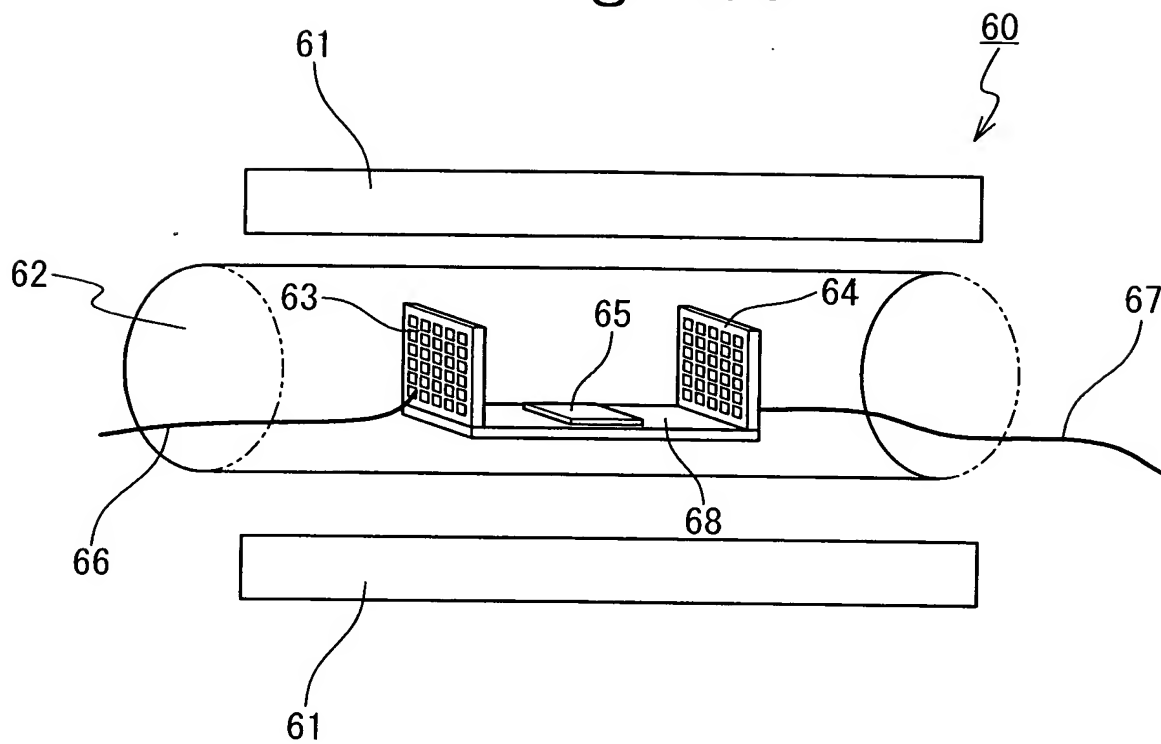
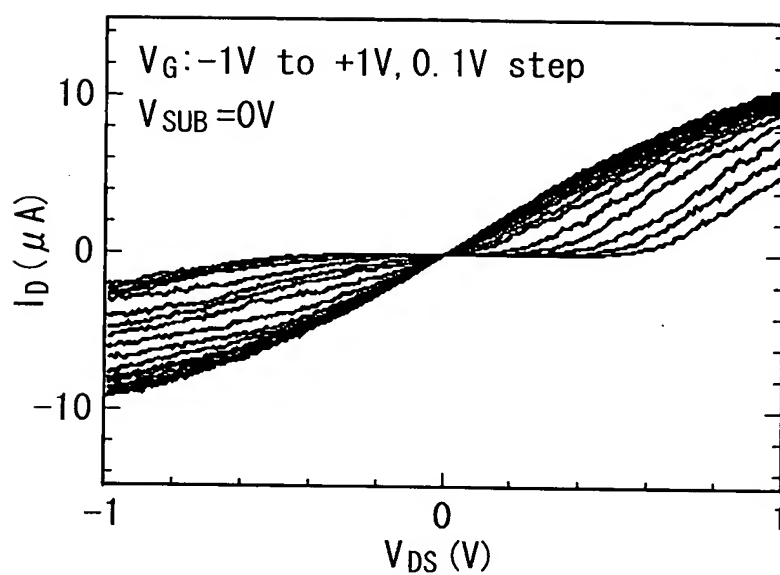


Fig. 21



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09548

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C01B31/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C01B31/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WEB OF SCIENCE, JOIS [nanotube, CVD, transistor]

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Seizo KINOSHITA et al., "Ichi Seigyo Seicho Carbon Nanotube ni yoru Shitsuon Coulomb Blockade", The Institute of Electronics, Information and Communication Engineers Gijutsu Kenkyu Hokoku, 29 January, 2002 (29.01.02), Vol.101, No.618, pages 47 to 52	1-4, 9, 10, 12-16, 20-22, 25-29, 31, 34
Y		11, 23, 24, 32, 33
A		5-8, 17-19, 30
Y	S.J.WIND et al., Vertical scaling of carbon nanotube field-effect transistors using top gate electrodes, APPL.PHYS.LETT., 20 May, 2002 (20.05.02), Vol.80, No.20, pages 3817 to 3819	11
Y	JP 11-011917 A (Canon Inc.), 19 January, 1999 (19.01.99), Par. Nos. [0060], [0061], [0065] (Family: none)	23, 32

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 October, 2003 (29.10.03)Date of mailing of the international search report
18 November, 2003 (18.11.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09548

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 1129990 A1 (LUCENT TECHNOLOGIES INC.), 05 September, 2001 (05.09.01), Par. No. [0016]; example 1 & JP 2001-262343 A Par. No. [0026]; example 1 & CA 2331278 A & AU 2308501 A	23, 32
Y	JP 08-100328 A (Canon Inc.), 16 April, 1996 (16.04.96), Claims (Family: none)	24, 33
Y	EP 1061043 A1 (IIJIN NANOTECH CO., LTD.), 15 June, 2000 (15.06.00), Claim 3 & JP 2001-020072 A Claim 3 & KR 2001-066816 A & CN 1277147 A	24, 33

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09548

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Claims 1 to 8 and 20 to 34 relate to inventions wherein carbon nanotube is prepared on a substrate comprising a first region and a second region being provided so as to cover a part of the first region. Claims 9 to 19 relate to inventions wherein a transistor is manufactured by using the carbon nanotube prepared by vapor phase growth.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

PCT

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
[PCT18条、PCT規則43、44]

REC'D 21 NOV 2003

WIPO

PCT

出願人又は代理人 の書類記号 03PCFP883	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO3/09548	国際出願日 (日.月.年) 28.07.03	優先日 (日.月.年) 02.08.02
出願人(氏名又は名称) 本郷 廣生		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 4 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

- a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。
☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。
- b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。
☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出された磁気ディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された磁気ディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。
☐ 書面による配列表に記載した配列と磁気ディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☒ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。
☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。
☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、
 第 3A 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。 ☐ なし
☐ 出願人は図を示さなかった。
☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C01B31/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C01B31/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WEB OF SCIENCE, JOIS [nanotube, CVD, transistor]

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	木下誠三, 外4名, 位置制御成長カーボンナノチューブによる室温 クーロンブロッケイド, 電子情報通信学会技術研究報告, 2002.01.29, Vol.101, No.618, p.47-52	1-4, 9, 10, 12-16, 20-22, 25-29, 31, 34
Y		11, 23, 24, 32, 33
A		5-8, 17-19, 30
Y	S. J. WIND, et al, Vertical scaling of carbon nanotube field- effect transistors using top gate electrodes, APPL. PHYS. LETT., 2002.05.20, Vol.80, No.20, p.3817-3819	11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29.10.03

国際調査報告の発送日

18.11.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

板谷 一弘



4G

3028

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 11-011917 A (キヤノン株式会社) 1999.01.19, [0060], [0061], [0065]段落, (ファミリーなし)	23, 32
Y	EP 1129990 A1 (LUCENT TECHNOLOGIES INC.) 2001.09.05, [0016]段落, EXAMPLE 1, & JP 2001-262343 A, [0026]段落, 実施例 1, & CA 2331278 A, & AU 2308501 A	23, 32
Y	JP 08-100328 A (キヤノン株式会社) 1996.04.16, 特許請求の範囲, (ファミリーなし)	24, 33
Y	EP 1061043 A1 (IIJIN NANOTECH CO., LTD) 2000.06.15, CLAIM 3, & JP 2001-020072 A, 請求項 3, & KR 2001-066816 A, & CN 1277147 A	24, 33

第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT 17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1-8、20-34は、第1領域及び前記第1領域の一部を覆うように設けられた第2領域を有する基板にカーボンナノチューブを製造する発明である。請求項9-19は、気相成長で得られたカーボンナノチューブを用いたトランジスタの発明である。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.